Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 36, 3. 2025. (1-26)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Effect of Anodizing Parameters on the Morphology of Titanium Dioxide Nanotubes Formed on Pure Titanium (Grade 2)

Research Article

Nazanin Yazdanparast[1], Faezeh Darvishian Haghighi[2], Mohsen Haddad Sabzevar[3], Sahar Mollazadeh Beidokhti[4]

DOI: 10.22067/jmme.2025.92562.1196

1. Introduction

Titanium dioxide (TiO_2) nanotubes have garnered significant scientific and technological interest in recent years due to their unique combination of chemical, electrical, and physical properties. These nanostructures exhibit high surface area, favorable biocompatibility, photocatalytic efficiency, and semiconducting behavior. As a result, they are considered suitable candidates for a broad range of applications, including orthopedic and dental implants, biosensors, dye-sensitized solar cells, and environmental remediation systems. Among various synthesis techniques, electrochemical anodization has emerged as an efficient, cost-effective, and scalable method to fabricate vertically aligned TiO_2 nanotubes directly on the surface of titanium substrates. Despite the simplicity of the anodization process, the resulting nanotube morphology is highly sensitive to several operational parameters. These include the anodizing voltage, electrolyte composition, temperature, time, type of cathode material, surface pre-treatment of the titanium substrate, and post-treatment conditions. A nuanced understanding of the interplay among these factors is essential to achieve tailored morphologies for specific applications. This study provides a comprehensive examination of how each of these parameters influences the morphology, order, and integrity of TiO_2 nanotube arrays grown on commercially pure titanium (Grade 2).

2. Experimental

Commercially pure titanium foils (Grade 2) with thicknesses of 0.1 mm, 0.5 mm, and 1.0 mm were utilized as anode materials. The samples were mechanically ground using SiC abrasive papers up to 2000 grit, then ultrasonically cleaned in acetone and ethanol to remove surface contaminants. Further chemical etching was performed using a solution of HF, HNO_3, and H_2O in a 1:4:5 volumetric ratio to enhance surface activation. Anodization was conducted in a two-electrode cell using either platinum or stainless steel as the cathode. A DC power supply delivered a constant voltage ranging from 30 V to 60 V. Electrolyte formulations were categorized as follows:

- Aqueous systems: 1.5 wt.% HF in DI water and/or with H_3PO_4
- Organic systems: ethylene glycol (97.63 wt.%) + NH_4F (0.37 wt.%) + H_2O (2 wt.%)
- Oxidizing systems: same organic base with additions of 6 wt.% or more H_2O_2

Anodization durations varied between 60 and 360 minutes. Post-treatment included thermal annealing at 450°C for 2 hours in air to induce crystallization and evaluate morphological stability. Morphological observations were conducted using field emission scanning electron microscopy (FESEM), while elemental composition and tube integrity were assessed using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

*Manuscript received March 11, 2025, Revised April 26, 2025, Accepted June 10, 2025.

[1] MSc Student in Metallurgical and Materials Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

[2] PhD Candidate in Metallurgical and Materials Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

[3] Corresponding author: Professor, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.
Email: haddadm@um.ac.ir

[4] Assistant Professor, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

Table (1): Anodization conditions of titanium samples under potentiostatic mode using a DC power supply.

Sample Code	Electrolyte Type	Voltage (V)	Time (min)	Substrate Thickness (mm)	Cathode Type	Temperature °c
T1	2%wt DW* + 97.63%wt Ethylene Glycol +0.37%wt NH_4F	60	150	0.1	Platinum	30
T2			210			40
T3			270			50
E1	10%wt H_2SO_4 + 90%wt DW	60	240	0.1	Platinum	25
E2			300			
E3	2%wt DW + 97.63%wt Ethylene Glycol +0.37%wt NH_4F		240			
E4			300			
C1	1.5%wt HF +0.5%wt H_3PO_4 + 98%wt DW	50	120	0.1	Stainless steel	25
C2			240			
C3			300			
L1	6%wt H_2O_2 + 93.63%wt Ethylene Glycol +0.37NH_4F	60	180	0.5	Platinum	25
L3			510			
H1	2%wt DW + 97.63%wt Ethylene Glycol +0.37%wt NH_4F	60	60	0.1	Platinum	25
H2			120			
H3			180			
H4			360			
M1	2%wt DW +97.63%wt Ethylene Glycol +0.37%wt NH_4F	60	240	0.5	Platinum	25
M2				1		
t1	2%wt DW +97.63%wt Ethylene Glycol +0.37%wt NH_4F	60	60	0.1	Platinum	25
t2			120			
t3			180			
t4			240			
t5			300			
t6			360			

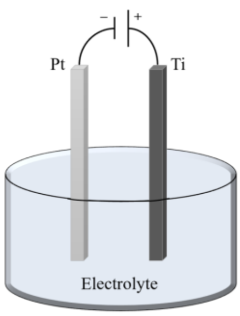


Figure 1. Schematic diagram of the electrochemical anodization process.

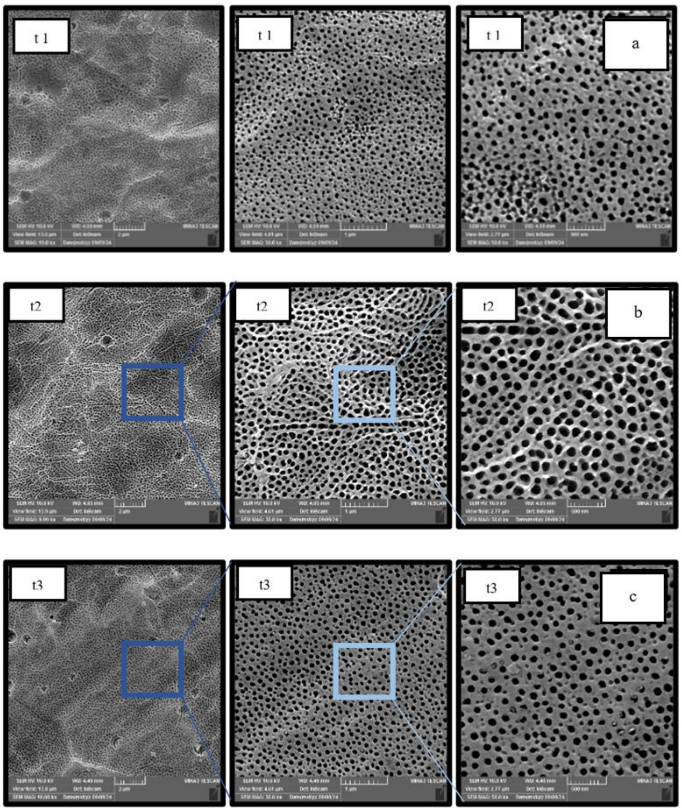


Figure 2 FESEM images of anodized titanium samples with 0.1 mm thickness at different durations: (a) t1 = 60 minutes, (b) t2 = 120 minutes, (c) t3 = 180 minutes.

3. Results and Discussion

3.1 Effect of Anodizing Time and Temperature

Increasing anodizing time had a marked influence on both the length and diameter of the nanotubes. At 60 minutes, nanotubes with 12 µm length and 50 nm diameter were observed. These dimensions increased progressively with time, reaching 47 µm in length and 120 nm in diameter at 360 minutes (Figures 2). Higher temperatures, especially 50°C, promoted excessive chemical dissolution, leading to thinning and eventual collapse of the nanotube walls after prolonged anodizing (>270 min). Moderate temperatures (30°C) yielded more stable and well-defined tubes.

3.2 Influence of Electrolyte Composition

The composition of the electrolyte critically influenced tube formation. Fluoride ions (F^-) were indispensable for initiating field-assisted chemical dissolution required for tube development. Electrolytes devoid of F^- produced compact and featureless oxide layers, whereas NH_4F-containing electrolytes promoted well-ordered, vertically aligned nanotubes (Figures 3). The presence of H_2O_2 enhanced wall thinning, promoting better alignment and uniformity, particularly at lower water content levels in the electrolyte.

3.3 Effect of Cathode Material

The choice of cathode significantly influences the quality of TiO_2 nanotube formation. Platinum, due to its high electrochemical stability and low electrical resistance, enabled the growth of uniform and well-aligned nanotubes. In contrast, stainless steel resulted in irregular and collapsed structures. FESEM analysis confirmed the superiority of platinum over stainless steel for anodization.

3.4 Impact of Foil Thickness

The thickness of the titanium substrate affected electric field distribution and current density. Thinner foils (0.1 mm) provided lower resistance paths for electron flow and facilitated uniform anodization. These samples showed denser and more uniform tube arrays, while thicker foils (>0.5 mm) exhibited increased structural variability and discontinuities.

3.5 Effect of Annealing

Post-anodization annealing at 450°C induced partial recrystallization and phase transformation from amorphous TiO_2 to anatase. However, morphological changes were also noted. Tube walls experienced partial sintering and inter-tube fusion, resulting in the formation of nanowires or spikes on the surface. Although these features may enhance photocatalytic activity, they may also compromise mechanical integrity for load-bearing applications.

3.6 Role of Surface Preparation

Mechanical and chemical pre-treatment significantly influenced tube initiation and growth. Samples that underwent thorough polishing, degreasing, and chemical activation exhibited more consistent and vertically oriented nanotubes. In contrast, insufficiently prepared surfaces led to partial tube formation, collapsed structures, or non-uniform oxide films.

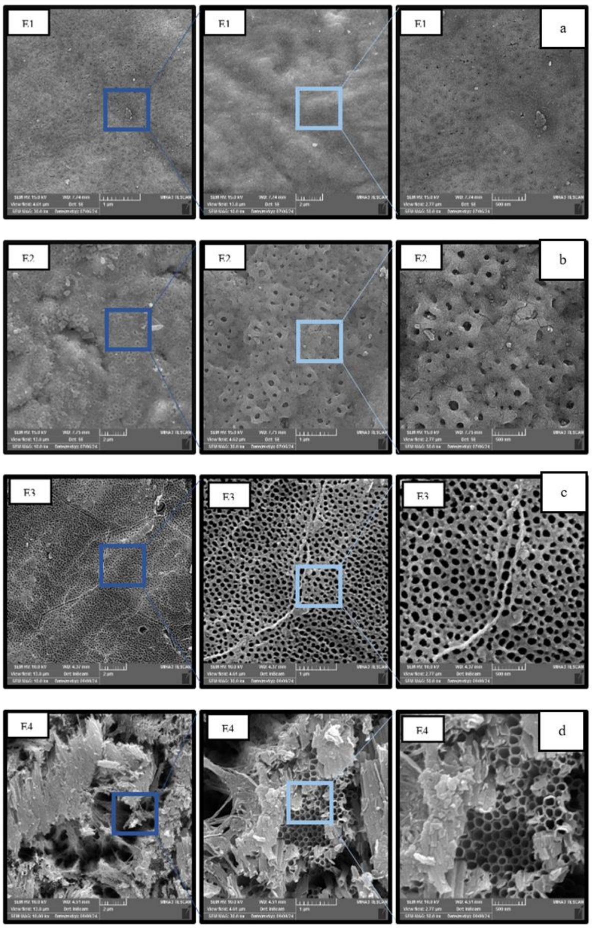


Figure 3 FESEM images of anodized titanium samples with 0.1 mm thickness in different electrolytes: (a) H_2SO_4 for 240 minutes, (b) H_2SO_4 for 300 minutes, (c) NH_4F for 240 minutes, (d) NH_4F for 300 minutes.

3.7 Elemental Analysis via EDS

EDS analysis confirmed the presence of titanium and oxygen as the principal elements. In samples processed in fluoride-based electrolytes, F signals were also detected. The Ti/O atomic ratio was observed to decrease with increasing anodization duration, reflecting the thickening and densification of the oxide layer. EDS data further supported the formation of well-oxidized TiO_2 nanotubes across different conditions.

4. Conclusion

This investigation demonstrates that anodizing parameters must be meticulously optimized to fabricate high-quality TiO_2 nanotubes tailored for advanced applications. Among the studied conditions, the following were found to be optimal:

- Voltage: 60 V, Temperature: 25°C, Time: 240 min, Electrolyte: Ethylene glycol + NH_4F + low water + 6 wt% H_2O_2, Cathode: Platinum, Titanium foil thickness: 0.1 mm.

Well-defined, vertically aligned nanotubes with controlled dimensions were achieved under these conditions. Furthermore, annealing treatments and substrate preparation steps were shown to significantly affect tube integrity and surface morphology. The findings offer a reproducible route to engineer TiO_2 nanotubes for biomedical, catalytic, and sensing applications. Future work may explore pulse-voltage anodization, pH tuning, and electrolyte doping to further enhance nanotube performance and application-specific properties.

مهندسی متالورژی و مواد، ۳۶، ۳، ۱۴۰۴. (۲۶-۱)

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

تأثیر پارامترهای فرایند آندایز تیتانیم خالص بر مورفولوژی نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیم*

مقاله پژوهشی

نازنین یزدان‌پرست[۱] فائزه درویشیان‌حقیقی[۲] محسن حدادسبزوار[۳] سحر ملازاده‌بیدختی[۴]

DOI: 10.22067/jmme.2025.92562.1196

چکیده *اخیرا ساختارهای نانومقیاس به دلیل خواص منحصر به فرد خود از جمله سازگاری زیستی خوب توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. نانولوله‌های تیتانیا (TiO_2 NT) با توجه به کاربرد گسترده آن‌ها حائز اهمیت می‌باشند. یکی از روش‌های کاربردی جهت توسعه دی‌اکسیدتیتانیوم، آندایز الکتروشیمیایی به منظور تشکیل نانولوله‌های تیتانیا با طول، قطر و مورفولوژی متفاوت به صورت درجا بر سطح فلز تیتانیوم است. به کمک این روش می‌توان با کنترل پارامترهای آندایز با زمان و هزینه اندک، نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم را با موفولوژی موردنظر فرآوری نمود. در پژوهش حاضر، تیتانیوم خالص (grade2) با اعمال پارامترهای آندایز الکتروشیمیایی در حمام استاندارد دو الکترودی مورد مطالعه قرار گرفته‌است. افزون بر آن، تاثیر پارامترهایی از جمله دما، زمان، آماده‌سازی سطحی، نوع کاتد و الکترولیت بر روی ریزساختار نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم بررسی شده‌است. ریزساختار توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشرمیدانی (FESEM) بررسی شده و عناصر موجود در ساختار، توسط تکنیک طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان می‌دهد تغییر هر یک از این پارآمترها طی فرآیند آندایز سبب دست‌یابی به مورفولوژی متفاوت از تیتانیا شده‌است. با افزایش دما در ولتاژ ۶۰ ولت، انحلال نانولوله‌ها افزایش و در دما ۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۷۰ دقیقه، انحلال شدید دی‌اکسیدتیتانیوم رخ داده‌است. همچنین حضور فلوراید در الکترولیت عامل اصلی تشکیل نانولوله است. بررسی تاثیر هر یک از این پارامترها، سبب دستیابی به شرایط بهینه آندایز گردیده‌است. مشاهده شد افزایش زمان آندایز از ۶۰ به ۳۶۰ دقیقه سبب افزایش طول نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم از ۱۲ به ۴۷ میکرومتر و افزایش قطر نانولوله‌ها از ۵۰ به ۱۲۰ نانومتر گردیده‌است.*

واژه های کلیدی آندایزالکتروشیمیایی، تاثیر دما و زمان، نوع کاتد و الکترولیت، تیتانیوم خالص (grade2)، تاثیر ولتاژ، مورفولوژی.

The Effect of Pure Titanium Anodizing Process Parameters on the Morphology of Titanium Dioxide Nanotubes

Nazanin Yazdanparast Faezeh Darvishian Haghighi Mohsen Haddad Sabzevar Sahar Mollazadeh Beidokhti

Abstract *Nanoscale structures have recently attracted considerable attention due to their unique properties, particularly their excellent biocompatibility. Among these, titania nanotubes (TiO_2 NTs) are notable for their wide-ranging applications in fields such as biomedicine, catalysis, and energy. A highly effective method for fabricating these nanostructures is electrochemical anodization, which enables the direct in-situ formation of TiO_2 nanotubes on the titanium substrate. This technique offers the advantage of controlling nanotube morphology, including length and diameter, through simple adjustments of anodization parameters, making it both cost-effective and time-efficient. In this study, commercially pure titanium (Grade 2) was anodized using a standard two-electrode setup to investigate the influence of various parameters on nanotube formation. The effects of temperature, anodization time, surface preparation, cathode material, and electrolyte composition were systematically examined. Morphological analysis was performed using field emission scanning electron microscopy (FESEM), while elemental composition was determined using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Results indicate that anodization conditions significantly impact the final morphology of the TiO□ nanotubes. At 60□V, increasing the temperature accelerated nanotube dissolution, with severe degradation observed at 50□°C after 270 minutes. Fluoride ions in the electrolyte were identified as essential for nanotube formation. Additionally, extending the anodization time from 60 to 360 minutes increased the nanotube length from 12□μm to 47□μm and diameter from 50□nm to 120□nm. Overall, understanding the influence of these parameters provides a pathway for optimizing the anodization process to tailor TiO□ nanotube structures for specific applications.*

Keywords Electrochemical anodizing, Effect of temperature and time, Type of cathode and electrolyte, Pure titanium (grade2), Effect of voltage, Morpholog.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۱۲/۲۱ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۳/۲۱ می‌باشد.

(۱) دانشجو کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۲) دانشجو دکتری مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۳) نویسندهٔ مسئول: استاد گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

(۴)استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی.

Email: haddadm@um.ac.ir

مقدمه

ساختارهای نانومقیاس در سال‌های اخیر به دلیل خواص منحصر به فرد خود از جمله مقاومت بالا در برابر خوردگی، خواص مغناطیسی خوب، وزن مخصوص پایین، استحکام بالا و همچنین سازگاری زیستی خوب، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از میان این نانوساختارها، نانولوله‌های تیتانیا (TiO_2) به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردشان حائز اهمیت است. دی‌اکسیدتیتانیوم (TiO_2) را می‌توان به صورت انواع نانوساختارها، از جمله نانومیله‌ها، نانوذرات، نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها تولید نمود [2,1]. تیتانیا به طور گسترده در زمینه‌های علمی و تجاری مانند زیست پزشکی، فوتوکاتالیز، لوازم آرایشی، حسگرهای گاز و سلول های فتوولتائیک به دلیل خواص استثنایی آن در الکترونیک، اپتیک، فتوشیمی و زیست‌شناسی استفاده شده‌است. این ماده نانوساختار نقش مهمی در تحقیقات پزشکی نیز ایفا نموده‌است. نانولوله‌های TiO2 نانوتوپوگرافی و ساختار متخلخل و مشابه استخوان بدن انسان دارند و در بدن فرآیند استخوان‌سازی را ممکن می‌سازند. این امر امکان استفاده موفقیت آمیز از نانولوله‌های TiO2 را در کاربردهای پزشکی مانند دارورسانی، ارتوپدی و ایمپلنت‌های دندانی فراهم کرده‌است[4,3]. با پوشش‌دهی سطح تیتانیوم به وسیله نانولوله‌های TiO_2 می‌توان ایمپلنت‌های زیست‌فعال تهیه نمود. بنابراین، پوشش‌دهی سطح ایمپلنت Ti با نانولوله TiO_2 در بررسی بالینی بسیار نویدبخش است و ساخت آرایه‌های نانومتخلخل/نانولوله‌ای دی‌اکسیدتیتانیوم بر روی تیتانیوم جهت افزایش کارایی بالینی آن ضروری است[6,5].

نانولوله‌ها به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و موفولوژی متفاوت بسیار پرکاربرد می‌باشند. این نانولوله‌ها با توجه به سطح وسیع برای حسگرهای گاز مناسب می‌باشند. لذا با تنظیم پارامترهایی مانند طول و قطر لوله آن‌ها، امکان تشخیص گاز در دماهای پایین و سطوح مختلف میسر می‌شود. همچنین نانولوله-های دی‌اکسیدتیتانیوم به علت مورفولوژی قابل کنترل، خواص الکتریکی و نوری فوتوالکترود در سلول‌های خورشیدی حساس به نور استفاده می‌شود [9,8,7]. تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم به طور گسترده بر روی فویل‌های تیتانیومی انجام گرفته‌است. همچنین فعالیات‌های بسیاری برای مقایسه رشد اکسید آندی روی آلیاژهای مختلف تیتانیوم انجام شده‌است. فواصل جانبی و ویژگی‌های نانومقیاس در نانولوله‌ها باعث افزایش برهمکنش سطحی پوشش‌های ایجاد شده می‌شود و امکان لایه نشانی سایر پوشش‌ها با خواص بهینه و تشکیل پوشش‌های چندلایه را فراهم می‌کند. همچنین می‌توان گفت فرآیند آندایز تیتانیوم امکان تشکیل نانولوله‌های TiO_2 با طول، قطر و مورفولوژی متفاوت به صورت درجا بر روی سطح این فلز فراهم می‌کند. این ساختار متخلخل با ساختارکریستالی منظم بدون نیاز به مواد اولیه و فرآیند گران‌قیمت تشکیل می‌شود. نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم به عنوان پیش‌ماده مصرفی ارزشمندی برای تولید انواع سرامیک‌های پیزوالکتریک مانند باریم‌تیتانات و کلسیم‌تیتانات در مرحله ثانویه سنتز محسوب می‌شود و به صورت مسیرهایی برای انتشار آسان Ca ،Ba و OH عمل می‌کند [12,11,10]. مقاومت خوردگی بالا و قابل توجه این اکسید غیرفعال بسیار پایدار که روی سطح تیتانیوم تشکیل شده است از ویژگی های مهم آن برای استفاده در کاربردهای متفاوت می‌باشد. TiO_2 سه فاز کریستالی مختلف دارد که عبارتند از روتایل (تتراگونال)، آناتاز (تتراگونال) و بروکیت (اورتومبیک) وجود دارد. در میان سه فاز اصلی کریستالی TiO_2، فاز روتایل دارای کمترین انرژی آزاد است و رایج‌ترین شکل طبیعی تیتانیا می‌باشد. بروکیت نیز نادرترین شکل این کانی است و به راحتی به صورت مصنوعی به دست نمی‌آید. باتوجه به کاربردهای گسترده نانولوله‌های TiO_2، مطالعات بسیاری جهت سنتز آن با روش‌های مختلف انجام شده‌است. تشکیل نانولوله‌های دی-اکسیدتیتانیوم و این تغییرات سطحی می‌تواند با روش‌های تبخیر خلاء، کندوپاش مگنترون، سل–ژل، سنتز هیدروترمال، روش‌های رسوب‌دهی‌بخارشیمیایی (CVD)، رسوب‌فازمایع (LPD)، آندایزالکتروشیمیایی و ... انجام شود [14,13]. از میان روش‌های نامبرده، فرایند آندایز الکتروشیمیایی می‌تواند به عنوان روشی کارآمدتر و مقرون به صرفه‌تر برای تهیه لایه‌های نانوساختار TiO_2 بر روی بسترهای تیتانیوم با تجهیزات ارزان‌تر و در زمان کم‌تر باشد. این روش اولین بار در سال۱۹۸۴ جهت تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم مطرح گردید. پس از آن در سال ۱۹۸۴زولینگ و همکاران به نتایج نویدبخشی در ارتباط با فرآوری این پوشش اکسیدی دست یافتند [16,15].

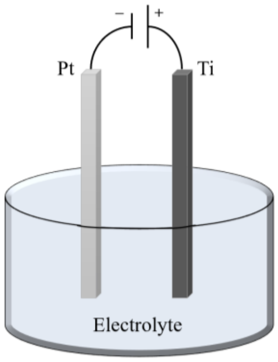
آندایزالکتروشیمیایی فرآیند تولید نانولوله‌ها بر روی سطح تیتانیوم برای تشکیل دی‌اکسیدتیتانیوم آندی با استفاده از یک واکنش الکتروشیمیایی است. از دیگر مزایا این روش نسبت به

سایر روش‌های تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم می‌توان به تکرار پذیر بودن آن، قابلیت کنترل دقیق ابعاد شامل (طول، قطر و مورفولوژی نانوله‌ها) طی فرآیند آندایز اشاره نمود. علاوه بر این، این روش قابلیت تشکیل لایه نانومتخلخل TiO_2 با استحکام چسبندگی بالا را بر روی بستر تیتانیوم فراهم می‌کند که برای بسیاری از کاربردهای عملی و صنعتی بسیار مطلوب است. معمولا لایه اکسید سطحی تشکیل شده با روش‌های متفاوت دارای ضخامت در حدود چند نانومتر است، اما در روش اکسیداسیون آندی ضخامت اکسید را می‌توان تا محدوده چند میکرومتر افزایش داد و به ضخامت های بالاتر لایه اکسیدی نسبت به سایر روش های سنتز دست یافت [19,18,17]. رنگ و ضخامت لایه اکسید عمدتا به فرآیند آندایز و الکترولیت مورد استفاده برای آندایز وابسته است. اخیرا، ایجاد لایه‌های TiO_2 با ساختار نانولوله‌ای و متخلخل بسیار همگن بر فویل‌های تیتانیوم از طریق فرآیند آندایز الکتروشیمیایی در الکترولیت‌های آبی وآلی مبتنی بر فلوراید تهیه شده است. در فرآیند آندایز تیتانیوم، فلز Tiبه عنوان آند در محلول الکترولیت قرار گرفته و در حین عبور جریان الکتریکی بین آند و کاتد اکسید می‌شود. نانولوله‌های تشکیل شده موازی با یکدیگر و عمود بر سطح فلز بستر می‌باشند. تغییر شرایط آندایز تیتانیوم بر مورفولوژی نانولوله‌های TiO_2 تأثیر می‌گذارد. مورفولوژی و ابعاد نانوساختار TiO_2 مانند قطر، ضخامت و تخلخل نانولوله‌ها به شدت به شرایط آندایز مانند نوع و غلظت الکترولیت، ولتاژ و جریان اعمال شده، دما و زمان فرآیند وابسته است[22,21,20]. با در نظر گرفتن اهمیت هر یک از این پارامترها پژوهش‌هایی جهت برسی تأثیر هر کدام بر مورفولوژی نانولوله‌های آندایز شده صورت گرفت. اثر زمان آندایز بر مورفولوژی لایه TiO_2 توسط پارک و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت. لذا نشان دادند با افزایش زمان آندایز فویل تیتانیوم در محلول اتیلن گلیکول حاوی ۰,۳ درصد وزنی NH_4F می‌توان طول نانولوله‌های حاصل از آندایز در ولتاژ ۶۰ ولت و زمان‌های ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه، از ۱۸ تا ۳۰,۸ نانومتر افزایش داد [26]. همچنین با توجه به اهمیت ولتاژ فرآیند آندایزالکتروشیمیایی سریکانتانت و همکاران اثر ولتاژ اعمال شده بر مورفولوژی نانولوله‌ها را با آندایز تیتانیوم در گلیسرول حاوی ۶ درصد وزنی اتیلن‌گلیکول و۰,۵ درصد وزنی NH_4F مورد مطالعه قرار دادند. آزمایش‌ها با اعمال پنج ولتاژ مختلف (۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ ولت) انجام شد و نشان داد طول و قطر نانولوله با افزایش ولتاژ تا ۶۰ ولت افزایش می‌یابد [27]. افزون بر آن در سال ۲۰۱۸، تاثیر حضورآمونیوم‌فلوراید و آب دی‌یونیزه بر ساختار حفرات ایجادشده در نانولوله‌های تیتانیای آندایزشده توسط کیم‌جی و همکارانش مورد بررسی قرارگرفت. بدین‌منظور، فویل تیتانیوم با الکترولیت شامل ۰,۲ و ۰,۴ درصد وزنی آمونیوم‌فلوراید و مقادیر متفاوت ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ درصد وزنی آب دی‌یونیزه آندایز شد. نتایج نشان داد که حفرات ایجادشده در نمونه‌ها به شکل هگزاگونالی نظم یافته‌اند که اصطلاحا ساختار لانه‌زنبوری را ایجاد نموده‌اند. همچنین افزایش مقدار آمونیوم فلوراید و آب دی یونیزه سبب افزایش فاصله داخلی حفرات و به عبارت ساده‌تر درشت شدن ساختار نانولوله‌ها شده است [28]. پژوهش حاضر بر این آمده، تا اثر هر یک از پارامترهای موثر در فرآیند آندایزالکتروشیمیایی در کنار یکدیگر مورد توجه و بررسی قرار گیرد. اشاره به تأثیر نوع کاتد، نوع الکترولیت و دمای آن، عملیات حرارتی، ضخامت زیرلایه، زمان فرایند آندایز و نحوه آماده سازی سطح در این پژوهش برسی شده‌است. همچنین اثر ضخامت زیرلایه تیتانیوم، عملیات حرارتی نانولوله‌ها و تاثیر افزودن آب اکسیژنه بر نظم و مورلوفوژی نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته است تا امکان مقایسه عوامل موثر بر آندایز شیمیایی و دستیابی به شرایط بهینه تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم با طول، قطر و نظم بالا فراهم آورد.

مواد و روش‌ها

پیش از فرآیند آندایز سطح نمونه‌های تیتانیوم در ضخامت‌های ۰,۱، ۰,۵و۱ میلی‌متر با استفاده از کاغذ سیلیکون‌کاربید تا گرید ۲۰۰۰ سنباده زده‌شدند. در ادامه جهت برسی تاثیر آماه سازی سطح، نمونه‌ای بدون انجام فرآیند آماده‌سازی سطحی توسط سنباده نیز تحت آندایز قرار گرفت. تمام نمونه‌های پس از آماده‌سازی با آب دیونیزه شسته شد. همچنین با استفاده از محلولی حاوی استون و اتانول به مدت ۳۰ دقیقه توسط دستگاه التراسونیک چربی‌زدایی شده، و دوباره در آب دیونیزه شستشو داده شد. قبل از شروع فرآیند آندایز، هر نمونه در هوا محیط کاملا خشک شد. فرآیند اچینگ شیمیایی با محلول اچانت حاوی$HNO_3 - H_2O – HF$ با نسبت 4:5:1 انجام شد. سپس نمونه‌ها پس از اچ نیز در دمای اتاق خشک شدند. آزمایشات آندایز در دمای اتاق و دماهای بالاتر از دمای محیط، ولتاژ، نوع الکترولیت، آماده سازی سطحی و زمان‌های گوناگون با استفاده از سل آندایز الکتروشیمیایی دو الکترودی متشکل از Ti با ابعاد ۱,۵×۰,۵ میلی‌متر و ضخامت‌های گوناگون در جایگاه آند و

پلاتین با ابعاد ۱×۱میلی‌متر به عنوان کاتد انجام شد. فاصله بین الکترودهای کاتدی و آندی ۲۰ میلی‌متر در نظر گرفته شد. هر دو الکترود به یک منبع ولتاژ جریان مستقیم (DC) متصل شده و فرایند آندایز در ولتاژ و الکترولیت‌های گوناگون با دما و زمان متفاوت مانند شکل (۱) انجام شد. حمام الکترولیت، حاوی اتیلن-گلیکول ($C_2H_6O_2$)، NH_4F، (آب دیونیزه)H_2O و (آب اکسیژنه) H_2O_2 در نسبت‌های مشخص برای هر تست می‌باشد. همچنین از محلول الکترولیت حاوی HF، H_3PO_4 ، H_2O و الکترولیت حاوی H_2SO_4، H_2O نیز جهت آندایز در شرایط پتانسیواستاتیک با اعمال پتانسیل ثابت روی فویل، استفاده‌شد. در طول آزمایش، الکترولیت با استفاده از همزن مغناطیسی همزده شد. شرایط آندایز نمونه‌های آماده سازی شده در جدول (۱) آورده شده‌است. هر یک از پارامترهای فرآیند آندایزالکتروشیمیایی می‌تواند بر مورفولوژی نهایی پوشش حاصل اثر گذار باشد. لذا در این پژوهش با در نظر گرفتن این پارآمترها، تاثیر هر یک بر موفولوژی نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم بررسی می‌شود.



شکل ۱ شماتیک فرآیند آندایزالکتروشیمیایی

جدول ۱ شرایط آندایز نمونه‌های تیتانیوم در شرایط پتانسیواستاتیک با استفاده از منبع تغذیه DC

کد نمونه	نوع الکترولیت	ولتاژ (v)	زمان (min)	ضخامت زیرلایه (mm)	نوع کاتد	دما (c)
T1	2%wt DW* + 97.63 %wt Ethylene Glycol +0.37%wt NH_4F	60	150	0.1	Platinum	30
T2			210			40
T3			270			50
E1	10%wt H_2SO_4 + 90%wt DW	60	240	0.1	Platinum	25
E2			300			
E3	2%wt DW + 97.63%wt Ethylene Glycol +0.37%wt NH_4F		240			
E4			300			
C1	1.5%wt HF +0.5%wt H3PO4 + 98%wt DW	50	120	0.1	Stainless steel	25
C2			240			
C3			300			
L1	6%wt H_2O_2 + 93.63%wt Ethylene Glycol +0.37NH_4F	60	180	0.5	Platinum	25
L3			510			
H1	2%wt DW + 97.63%wtEthylene Glycol +0.37%wt NH_4F	60	60	0.1	Platinum	25
H2			120			
H3			180			
H4			360			
M1	2%wt DW +97.63%wt Ethylene Glycol +0.37%wt NH_4F	60	240	0.5	Platinum	25
M2				1		
t1	2%wt DW +97.63%wt Ethylene Glycol +0.37%wt NH_4F	60	60	0.1	Platinum	25
T2			120			
t3			180			
t4			240			
t5			300			
T6			360			

*DW: Deionized water (آب دیونیزه)

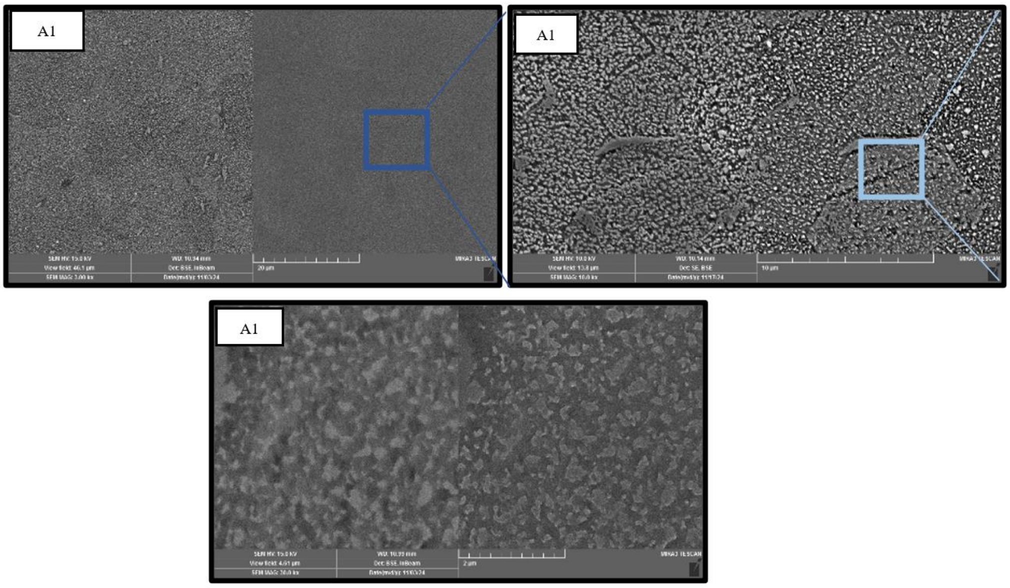
آزمون‌های انجام‌شده بر روی پوشش‌ها

جهت مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده طی فرآیند آندایزالکتروشیمیایی و برسی مورفولوژی نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم پس از آندایز تحت تاثیر پارآمترهای گوناگون انجام گرفت. ابتدا ازنمونه تیتانیوم خالص پیش از سنتز، تصویر برداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) جهت مقایسه بهتر مورفولوژی تیتانیوم پیش از انجام آندایزالکتروشیمیایی تحت تاثیر پارامترهای گوناگون صورت گرفت. برسی مورفولوژی سطح نمونه‌های تیتانیوم آندایز شده نیز پس از انجام فرآیند آندایزالکتروشیمیایی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی انجام شد. جهت برسی خصوصیات و ترکیب شیمیایی پوشش دی‌اکسیدتیتانیوم آندایز شده تحت تاثیر شرایط گوناگون، از آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. همچنین برسی نمودار جریان-زمان فرآیند با اندازه‌گیری جریان گذرنده از سطح نمونه در زمان‌های مختلف از آغاز فرآیند آندایز با توجه به جریان به‌دست‌آمده از منبع تغذیه انجام شد.

نتایج و بحث

مکانیزم فرآیند تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم

امروزه با توجه به کاربرد گسترده فلزتیتانیوم شکل (۲) در صنایع گوناگون، از کاربرد آن در پزشکی تا تولید انرژی‌های تجدید پذیر، پوشش‌دهی آن برای دستیابی به ساختارهای گوناگون از این فلز با ویژگی‌ها و خواص متفاوت بسیار مورد توجه است. فلز تیتانیوم به صورت خالص و آلیاژی تولید می‌شود، که وابسطه به کاربرد مدنظر می‌توان از آن استفاده نمود. پوشش‌دهی فلز تیتانیوم خالص با پوشش از جنس دی‌اکسید تیتانیوم همانطور که گفته‌شد طی فرآیند آندایزالکتروشیمیایی امکان پذیر است [23]. جهت مشخصه‌یابی اولیه و دستیابی به مورفولوژی تیتانیوم مورد استفاده از آنالیز تصاویر میکروسکوپ FESEM در شکل (۲) برای برسی ریزساختار فویل استفاده شد. تشکیل نانولوله‌های تیتانیوم مطابق با واکنش های زیر انجام شده‌است. مکانیزم تشکیل نانولوله‌ها، خوردگی و تشکیل حفره‌ها بر سطح لایه دی‌اکسیدتیتانیوم شکل‌گرفته بر زیر لایه تیتانیوم در زمان‌های ابتدایی آندایز به کمک میدان الکتریکی است. یون‌های F^- عامل اصلی تشکیل منافذ می‌باشند. این منافذ با گذشت زمان از شروع فرآیند به نانولوله‌های استوانه‌ای تبدیل می‌شود. ساختار و رشد نانولوله‌ها از سطح اکسید به سمت زیرلایه با انحلال در اثر میدان الکتریکی در قسمت پایین نانولوله‌ها و سپس اکسیداسیون در بالای آن رخ داده‌است. در شکل‌گیری ساختار نانولوله‌ای در فرآیند آندایز، ناشی از دو مرحله (الف) شروع منافذ و (ب) انتشار و رشد منافذ می‌باشد. در مرحله اول، شاهد تشکیل لایه‌ای نازک از اکسیدتیتانیوم (TiO_2) بر سطح زیرلایه می‌باشیم. تشکیل این لایه اکسیدی نامتخلخل سبب غیرفعال شدن فویل و عدم عبور جریان الکتریکی از آن شده، لذا شاهد کاهش جریان گذرنده از فویل بوده‌ایم [24].



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ FESEM نمونه‌های تیتانیوم خالص گرید۲ پیش از فرآیند آندایزالکتروشیمیایی

تشکیل یون‌های هیدروکسیل بر سطح لایه اکسید به علت وجود H_2O موجود در الکترولیت رخ داده‌است. لذا لایه هیدراته$Ti(OH)_4$ در قسمت فوقانی اکسید ایجاد شده‌است. گرادیان هیدراته شدن سطح اکسید طی فرآیند آندایز تحت تأثیر نرخ همزدن اعمال شده در طول فرآیند آندایز می‌باشد. با اعمال پتانسیل الکتریکی، واکنش اکسیداسیون فلز در سطح آند رخ داد. واکنش (۱):

$$Ti \rightarrow Ti^{4+} + 4e^- \quad (۱)$$

در اثر اعمال میدان الکتریکی تجزیه H_2O رخ داده و این منجر به تشکیل اکسید هیدراته طی مراحل زیر شده‌است. واکنش (۲)، (۳) و (۴):

$$Ti^{4+} + 4OH^- \rightarrow Ti(OH)_4 \quad (۲)$$

$$Ti^{4+} + 2O^{2-} \rightarrow TiO_2 \quad (۳)$$

$$Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 + 2\,H_2O \quad (۴)$$

واکنش‌های ذکر شده فرآیندهای اکسیداسیون در اثر اعمال میدان الکتریکی را نشان می‌دهند، زیرا پتانسیل اعمال‌شده، نرخ مهاجرت یون را در سطح مشترک اکسید فلز/فلز کنترل می‌کند. در سطح کاتد نیز، تکامل هیدروژن اتفاق افتاده‌است. واکنش (۵):

$$4H^{+} + 4e^- \rightarrow 2H_2 \quad (۵)$$

از مجموع واکنش‌های بالا می‌توان واکنش کلی فرآیند تشکیل اکسید به صورت زیر نشان داد. واکنش (۶):

$$Ti + 2\,H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H_2 \quad (۶)$$

علاوه بر این، یون‌های فلوراید موجود در الکترولیت قادر به انحلال شیمیایی لایه اکسید می‌باشند. یون‌های فلوراید در الکترولیت در حال حرکت بوده، لذا لایه اکسید آندی همواره تحت تاثیر میدان الکتریکی اعمال شده قرار می‌گیرد و در اثر حضور همزمان یون‌های فلوراید (وقوع انحلال شیمیایی) و میدان الکتریکی پیوند بین Ti و O در اکسید سطحی تضعیف شده‌است. نهایتا در اثر وجود این یون‌ها در الکترولیت فلوئورو کمپلکس تشکیل شده است. این فرآیندها را می‌توان با معادلات شیمیایی زیر توصیف نمود. واکنش (۷)، (۸) و (۹):

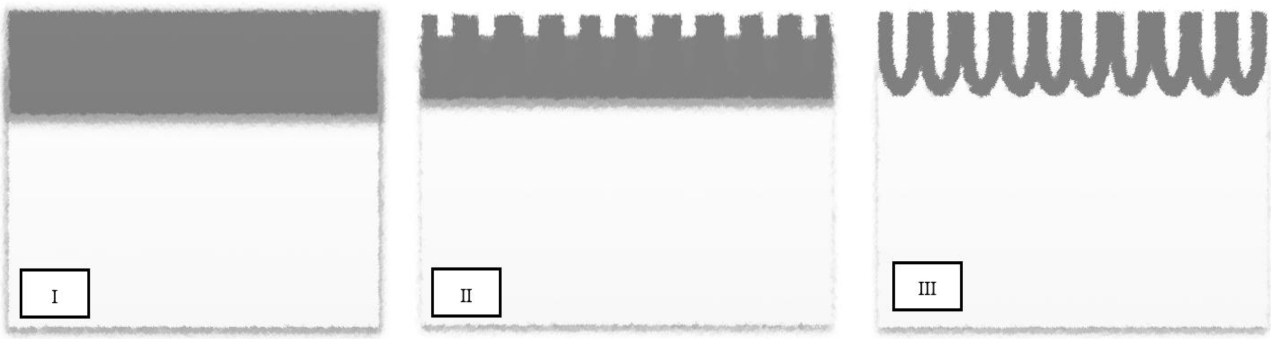
$$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2\,H_2O \quad (۷)$$

$$Ti\,(OH)^{4+}\ 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 4\,OH^- \quad (۸)$$

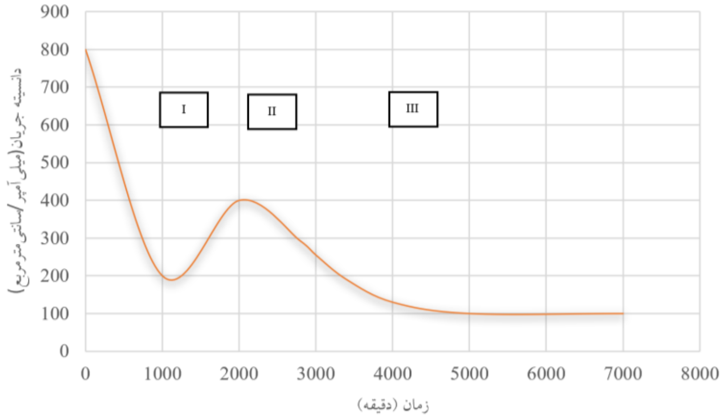
$$Ti^{4+} + 6F^- \rightarrow [TiF_6]^{2-} \quad (۹)$$

رقابت بین واکنش‌های تشکیل اکسید دی‌اکسیدتیتانیوم و انحلال آن، مهم‌ترین عامل در تعیین ساختار دی‌اکسیدتیتانیوم شکل (۳) تشکیل شده‌است [24].

با رسم نمودار جریان آندایز بر حسب زمان آن می‌توان مراحل مختلف رشد نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم را بررسی نمود. مطابق با نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری جریان بر حسب زمان با گذشت مدت معین از فرآیند آندایز، برای یک لایه اکسید متخلخل سه مرحله مختلف (I, II, III) شناسایی شده [25] که در نمودار (۱) این تغییرات جریان برای نمونه t6 که در الکترولیت حاوی یون فلوراید در ولتاژ۶۰ ولت در مدت زمان ۳۶۰ دقیقه آندایز شده، شرح داده شده است.



شکل 3 شماتیکی از مراحل شکل‌گیری نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم



نمودار 1 نمودار جریان- زمان تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم تحت شرایط جدول (۱) برای نمونه (t6) آندایز شده در مدت زمان ۳۶۰ دقیقه

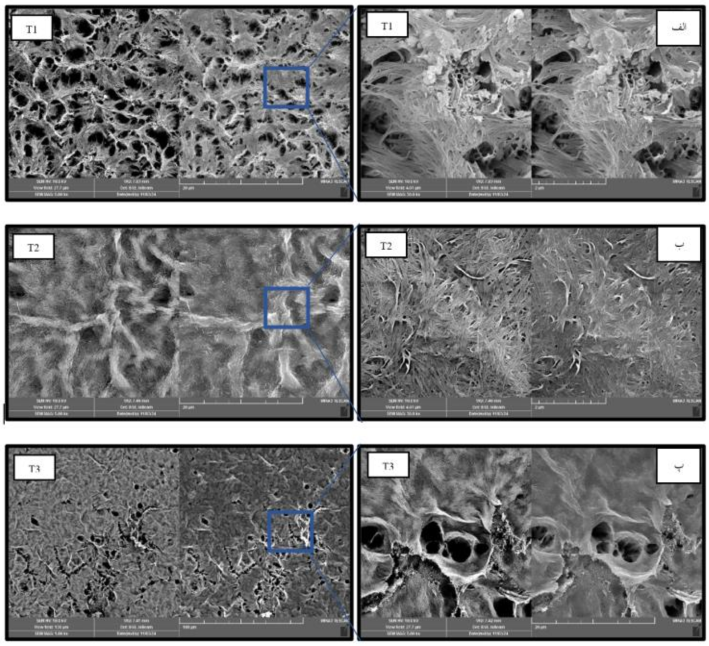
مرحله اول، با اعمال پتانسیل الکتریکی توسط منبع تغذیه فرآیند آندایز آغاز شده، لذا لایه‌ای اکسیدی با مقاومت بالا در برابر عبور جریان رشد نموده‌است. این امر سبب کاهش جریان به حداقل مقدار ممکن می‌شود. به منظور حفظ فرآیند اکسیداسیون، یون‌ها(O_2، OH، Ti^{4+}، F^-) باید از میان لایه اکسید تشکیل شده با مقاومت بالا حرکت کنند و در این مرحله تخلخل با حضور یون‌های F^- و انحلال اکسید تشکیل شده، ایجاد می‌شود. جریان متعاقبا با پیشرفت هسته‌زایی منافذ به مقدار افزایش یافته، این امر به علت کاهش مقاومت لایه اکسید با ایجاد منافذ می‌باشد. با شروع تشکیل منافذ مسیرهای بیشتری برای گونه‌های یونی موجود در الکترولیت در دسترس است. لذا مرحله دوم نشان‌دهنده گذر از یک لایه اکسید نسبتا نازک و آغاز تشکیل یک ساختار متخلخل/لوله‌ای است. در نهایت در مرحله سوم، جریان به یک مقدار ثابت رسیده‌است. در این مرحله تشکیل لوله‌ها به دلیل برابر شدن سرعت تشکیل اکسید در سطح مشترک فلز/اکسید و سرعت انحلال آن در سطح مشترک اکسید/الکترولیت به حالت پایدار دست یافته‌است [25].

تاثیر دمای الکترولیت

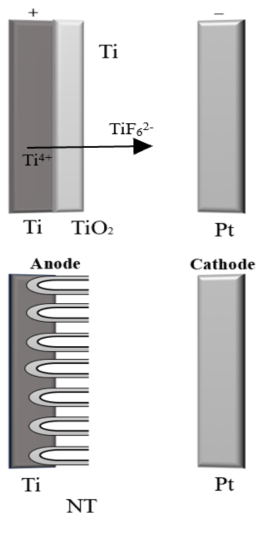
دمای الکترولیت بر سرعت انحلال نانولوله‌ها تأثیر می‌گذارد. این پوشش اکسیدی در دمای محیط رشد می‌کند. مطابق آزمایشات انجام گرفته در الکترولیت‌های آلی، دمای مطلوب برای رشد نانولوله‌ها دما ۲۵ درجه سانتی‌گراد است. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد در هنگام استفاده از یک الکترولیت آلی، میزان انحلال اکسید شکل‌گرفته طی فرآیند آندایز بیش‌تر می‌باشد.

افزایش دما منجر به افزایش انرژی جنبشی ذرات موجود در محلول الکترولیت می‌شود. علاوه‌بر آن با افزایش دما کشش سطحی محلول الکترولیت به علت افزایش جنبش ملکول‌های آب و اتیلن گلیکول موجود در آن و تضعیف نیرو جاذبه بین ملکول‌ها در سطح مایع، کاهش پیدا می‌کند. این امر سبب بهبود تعامل مولکول‌های حلال با سطح نانولوله‌ها شده و پیوندهای مابین نانولوله‌ها را در هم می‌شکنند، لذا سبب افزایش میزان انحلال نانولوله‌ها می‌شود. همچنین کاهش دما محلول الکترولیت در فرایند آندایز سبب ویسکوزیته بالاتر محلول الکترولیت، کاهش حرکت یون‌ها و در نتیجه انحلال کم‌تر اکسید اولیه تشکیل شده می‌شود. با کاهش حرکت یون‌های فلوراید در دما پایین تر و کاهش انحلال اکسید شاهد کاهش قطر حفرات و نانولوله‌ها می‌باشیم. در نتایج حاصل از تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی در شکل (۴) مشاهده شد، دمای الکترولیت بر سرعت انحلال نانولوله‌ها تأثیر قابل توجه‌ای می‌گذارد. پوشش اکسیدی اولیه که در اثر واکنش یون‌های فلزی Ti^{4+} حاصل از تیتانیوم و اکسیژن ناشی از الکترولیت تشکیل می‌شود، در دمای ۲۰-۲۵درجه‌سانتی‌گراد (دمای محیط) رشد می‌کند. نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام شده در الکترولیت‌های آلی یکسان در دما متفاوت نشان داد، رشد نانولوله‌ها در دماهای بالا امکان پذیر نمی‌باشد. افزایش دما الکترویت سبب افزایش نرخ انحلال در لایه اکسیدتیتانیوم‌ای که در ابتدا روی سطح فلز شکل‌گرفته می‌شود. لذا این افزایش نرخ انحلال اکسید، سبب انحلال بیش از حد آن شده و اجازه فراهم شدن شرایط مورد نیاز برای ایجاد ساختار متخلخل و تشکیل نانولوله‌ها را نداده‌است.

مشاهده شد در محیط های آلی، دیواره نانولوله‌های ایجاد شده در اثر واکنش بسیار با یون‌های فلوراید انحلال می‌یابد. در هنگام استفاده از یک الکترولیت آلی، نرخ انحلال شیمیایی اکسید در دما بالا بیش‌تر است. افزایش دما سبب کاهش ویسکوزیته الکترولیت و افزایش حرکت یون‌های موجود در محلول شده و انحلال کامل نانولوله‌ها با گذشت زمان از شروع فرآیند اتفاق افتاده‌است [25]. همانگونه که در شکل (۵) قابل مشاهده است با افزایش دما الکترولیت در فرآیند آندایز تیتانیوم با گذشت زمان به علت افزایش انحلال لایه اکسید اولیه در زمان کوتاه و دما پایین‌تر نانولوله‌ها درچار تخریب شده‌اند. با افزایش دما و زمان فرآیند این انحلال به شدت افزایش یافته، لذا در دما 50 درجه سانتی‌گراد و زمان 270 دقیقه، انحلال شدید لایه اکسید دی‌اکسیدتیتانیوم رخ داده‌است.



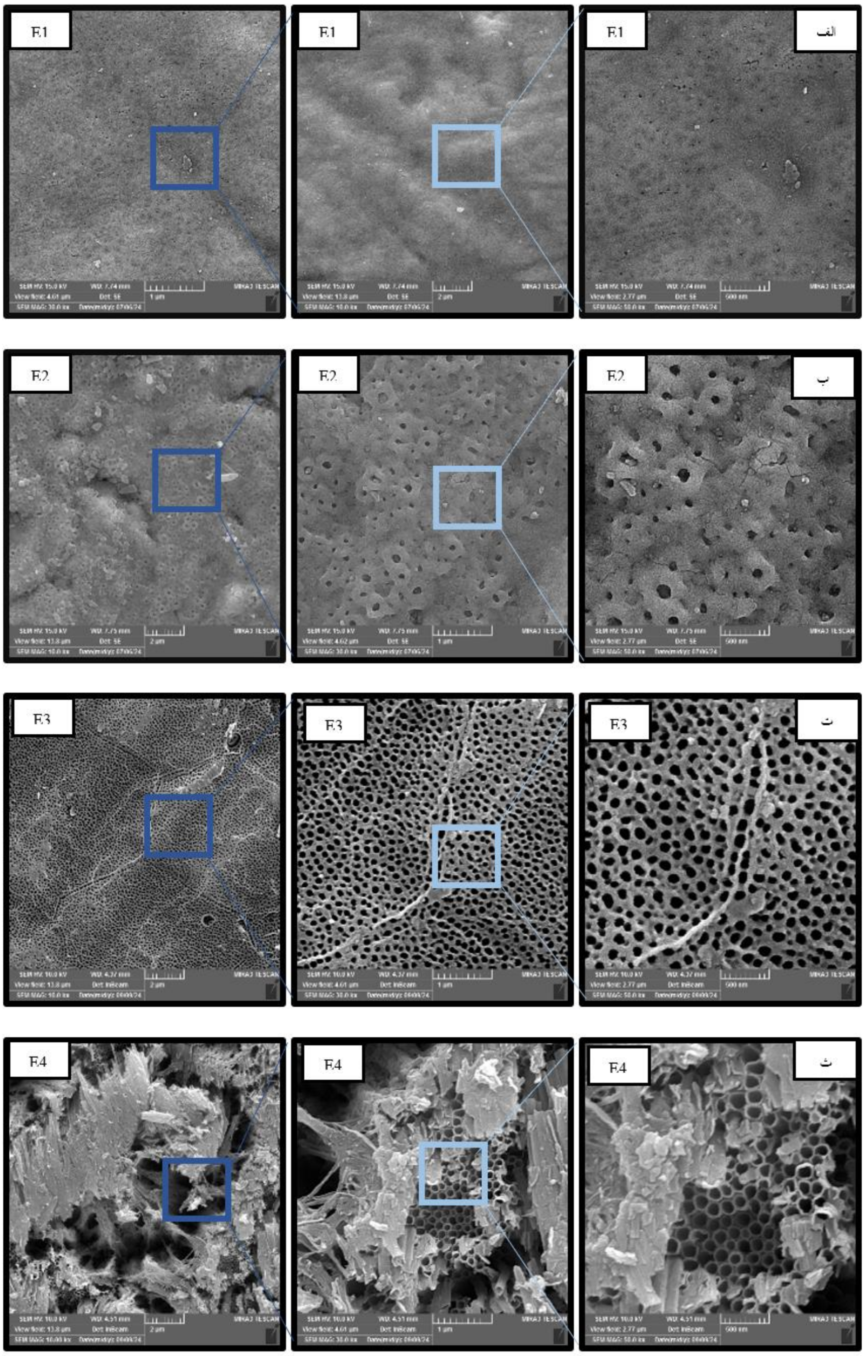
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ FESEM نمونه‌های تیتانیم آندایزشده با ضخامت 0.1 میلی‌متر در دماهای (الف)T1 در 30 درجه سانتی‌گراد، (ب) T2 در 40 درجه سانتی‌گراد، (پ) T3 در 50 درجه سانتی‌گراد



شکل ۵ شماتیکی از فرآیند تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم

تاثیر نوع الکترولیت

می‌توان با مقایسه نتایج حاصل از تصاویر FESEM در شکل (۶) و EDS در جدول (۲)، به اهمیت حضور یون فلوراید (F^-) برای شکل‌گیری یک ساختار لوله‌ای پی‌برد. میدان الکتریکی اعمال شده مابین کاتد و آند یون های Ti^{4+} را از سطح Ti به سمت الکترولیت هدایت نموده‌است. سپس این یون ها با اکسیژن تجزیه شده از H_2O در الکترولیت واکنش داده‌اند. حاصل این واکنش ایجاد لایه نازک از اکسید TiO_2 در اثر اکسیداسیون است. پس از آن هنگامی که واکنش انحلال میدان توسط یون های فلوراید آغاز می‌شود، تشکیل کمپلکس پایدار از هگزافلورایدتیتانیوم یا همان TiF_6 رخ داده‌است. آنیون‌هایی مانند O_2 و OH که از جداسازی اجزای الکترولیت به دست آمده‌است در اثر حرکت یون‌ها در الکترولیت به سمت آند مهاجرت کرده و به صورت حباب‌های هیدروژن بر سطح کاتد پلاتینی متصاعد شده‌اند.



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ FESEM نمونه‌های تیتانیم آندایزشده با ضخامت 0.1 میلی‌متر در الکترولیت‌های حاوی (الف) H_2SO_4 در مدت ۲۴۰ دقیقه، (ب) H_2SO_4 در مدت ۳۰۰ دقیقه، (پ) NH_4F در مدت ۲۴۰ دقیقه، (ث) NH_4F در مدت ۳۰۰ دقیقه

سایر یون‌های موجود در محلول الکترولیت نیز متناسب با بار الکترواستاتیکی خود به سمت آند یا از آند حرکت می‌نمایند. معادلات (۱۰)، (۱۱) و (۱۲) نشان‌دهنده تاثیر نوع الکترولیت و حضور یون‌های فلوراید بر شکل‌گیری نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم است.

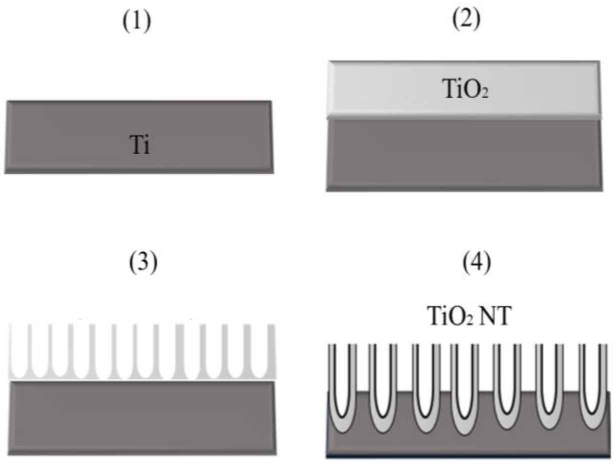
$$Ti \rightarrow Ti^{4+} + 4e^{-} \quad (۱۰)$$

$$Ti^{4+}\ 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H+ \quad (۱۱)$$

$$TiO_2 + 6F^{-} + 4H^{+} \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2\ H_2O \quad (۱۲)$$

مکانیسم تشکیل TiO_2 NT شامل مراحل (الف) تشکیل یک لایه اکسید، (ب) تشکیل منافذ روی سطح اکسید توسط یون های F و عمیق شدن آن‌ها، (ج) ادغام منافذ کوچک مجاور و تبدیل شدن به منافذ بزرگ‌تر، (د) تشکیل نانولوله‌های اولیه و (ه) رشد نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم با افزایش زمان فرآیند آندایز است. در غیاب یون‌های فلوراید، واکنش انحلال میدانی و تشکیل حفرات در لایه اکسید دی‌اکسیدتیتانیوم اولیه در طول فرآیند آندایز رخ نمی‌دهد. بنابراین، تشکیل کمپلکس TiF_6 و شروع تشکیل منافذ در سطح TiO_2 امکان پذیر نیست. از این‌رو، TiO_2 شکل‌گرفته در الکترولیت حاوی H_2SO_4 مطابق نتایج حاصل از FESEM برخلاف TiO_2 شکل‌گرفته در الکترولیت حاوی NH_4F یک لایه اکسید نامتخلخل است. واکنش‌های رخ داده طی آندایز در الکترولیت‌های عاری از یون فلوراید به معادلات (۱) و (۲) مختومه می‌شود. در شکل (۷) مراحل اول و دوم تشیکل دی‌اکسیدتیتانیوم در الکترولیت عاری از یون‌های فلوراید و مراحل یک الی چهار شکل‌گیری این اکسید در الکترولیت حاوی فلوراید را نمایش داده‌است.

هدف از استفاده از آنالیز EDS تعیین ترکیب عناصر تشکیل‌دهنده نانولوله‌های دی‌اکسیدتیانیوم است. جدول (۲) نتایج آنالیز EDS نمونه‌های تیتانیم آندایزشده با ضخامت ۰٫۱ میلی‌متر در الکترولیت‌های حاوی H_2SO_4 در مدت ۲۴۰ دقیقه، H_2SO_4 در مدت ۳۰۰ دقیقه، NH_4F در مدت ۲۴۰ دقیقه و NH_4F در مدت ۳۰۰ دقیقه نشان داده‌است. نسبت درصد وزنی Ti به O در الکترولیت حاوی H_2SO_4 نسبت به نمونه‌های آندایز شده در الکترولیت دارای NH_4F بیش‌تر است. این امر به سبب عدم تخلخل لایه اکسیدی در این الکترولیت است که باعث شده نسبت Ti به O بیش‌تری از آن به دست آید. رشد نانولوله با افزایش زمان آندایز افزایش یافته و ضخامت لایه اکسیدی بیش‌تر شده، لذا مقدار عنصر O در سطح نیز با کاهش عنصر Ti افزایش یافته‌است. تمام عناصر شناسایی شده روی سطح نانولوله‌ها توزیع یکنواختی را نشان داده‌اند. وجود عنصر O ناشی از ساختار اکسیدی نانولوله‌ها بوده، در حالی که عنصر Ti ناشی از زیرلایه فلز Ti و لایه‌ی اکسیدی حاصل از نانولوله بوده‌است [26]. مقایسه نتایج حاصل از EDS در جدول (۲) اهمیت بالا وجود فلوراید در الکترولیت جهت شروع انحلال لایه اکسید اولیه تشکیل شده و شروع حفرات منافذ نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم نشان می‌دهد. با وجود مشاهده درصد وزنی بسیار نزدیک از عناصر Ti و O در همه نمونه‌های آندایز شده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل (۶) مورفولوژی گوناگونی از لایه اکسید را نمایش می‌دهد. در نبود یون فلوراید در نمونه هایE1 و E2 رشد نانولوله‌ها رخ نداده‌است.



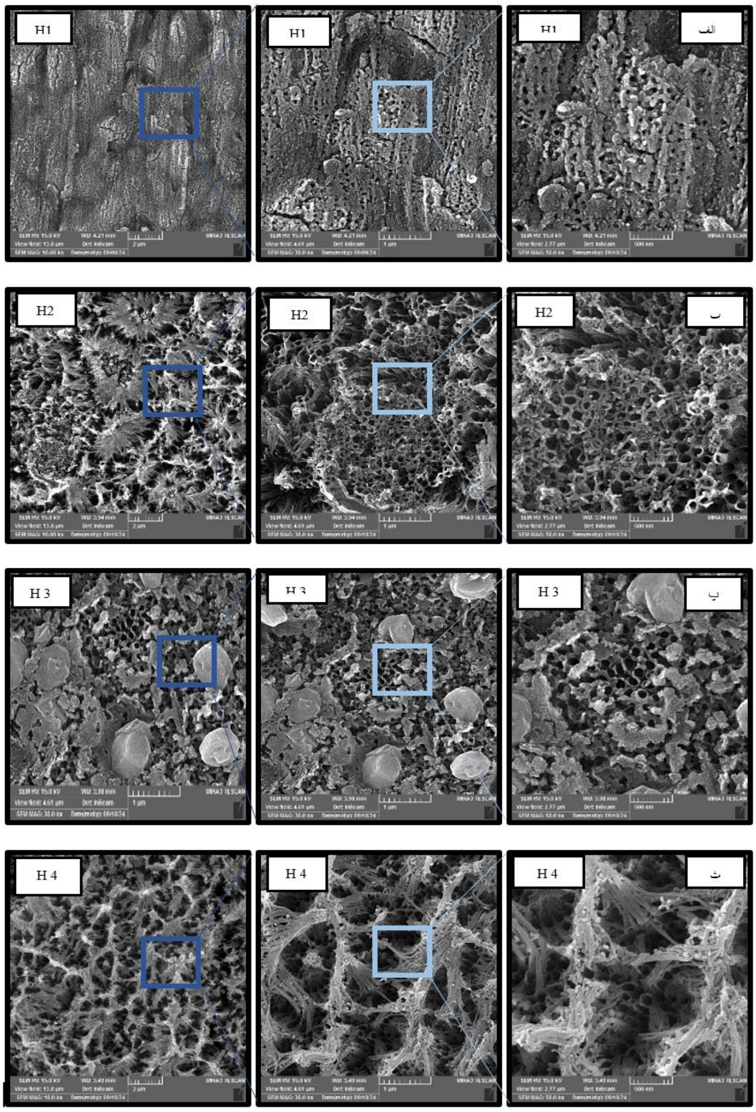
شکل ۷ مراحل تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم در الکترولیت‌های حاوی و عاری از فلوراید (۱) فویل تیتانیوم پیش از اندایز، (۲) تشکیل لایه اکسید (TiO_2) در گذشت زمان‌های اولیه از شروع فرآیند آندایز (در الکترولیت های بدون فلوراید رشد اکسید در این مرحله متوقف می‌شود.)، (۳) شروع شکل‌گیری نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتایوم در اثر حضور یون فلوراید در محلول الکترولیت، (۴) رشد و افزایش قطر نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم با گذشت زمان طولانی از شروع فرآیند و رسیدن به تعادل میان رشد و انحلال اکسید(در الکترولیت های حاوری فلوراید شاهد هر چهار مرحله خواهیم بود)

جدول ۲ نتایج آنالیز EDS نمونه‌های تیتانیم آندایزشده با ضخامت ۰،۱ میلی‌متر در الکترولیت‌های حاوی (الف) H_2SO_4 در مدت ۲۴۰ دقیقه، (ب) H_2SO_4 در مدت ۳۰۰ دقیقه، (پ) NH_4F در مدت ۲۴۰ دقیقه، (ث) NH_4F در مدت ۳۰۰ دقیقه

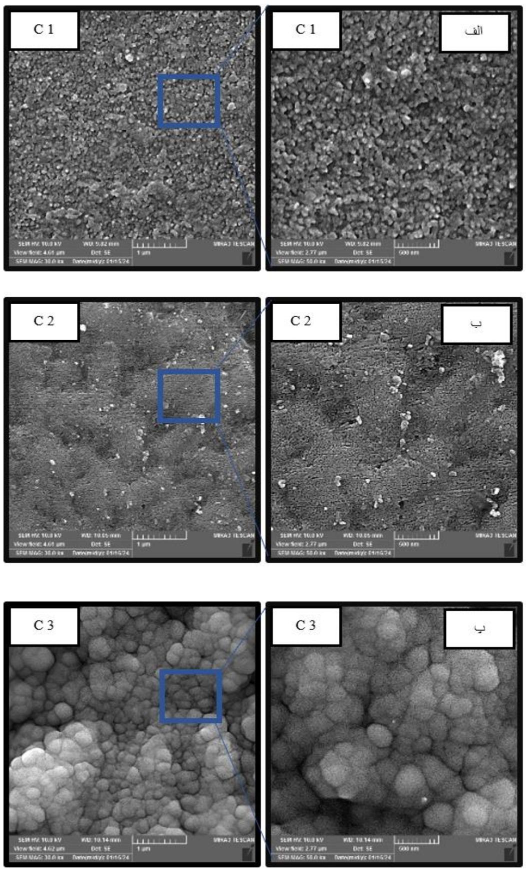
نام	کد نمونه	Ti %w	O %w	F %w	Ti %w /O %w
الف	E1	66.90	33.10	0	2.02
ب	E2	63.12	36.88	0	1.71
پ	E3	53.58	36	14	1.48
ث	E4	49.90	40.17	9.93	1.24

تاثیرعملیات حرارتی

همان‌طور که از نتایج میکروسکوپ الکترونی FESEM در شکل (۸) قابل مشاهده‌است. می‌توان گفت با انجام عملیات حرارتی بر روی نمونه‌های آندایز شده در شرایط زمانی گوناگون، عملیات حرارتی سبب فروپاشی نانولوله‌ها در اثر خم شدن آن‌ها شده‌است. این امر سبب تشکیل نانووایر (نانوسیم) آندایز شده یا اصطلاح "نانو علف‌ها" بر روی دیواره نانولوه‌ها در اثر انحلال جزئی آن‌ها با افزایش دما گردیده‌است. این نانوسیم‌ها در جهات مختلف رشدکرده و اتصال این نانوساختارهای سیم مانند به یکدیگرمنجر به ظهور سنبله‌هایی در بالای نانولوله‌های دی اکسیدتیتانیوم شده‌اند. در واقع می‌توان گفت به دنبال افزیش دما طی عملیات حرارتی و طولانی شدن زمان فرآیند آندایز، فروپاشی جزئی دیواره بالایی نانولوله‌ها و انحلال جزئی دیواره نانولوله‌ها رخ داده است. نهایتا با اتصال این نانوسیم‌های تشکیل شده به یکدیگر ساختاری مشابه شکل (۸) بر سطح نمونه ایجاد شده‌است.



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ FESEM نمونه‌های تیتانیم آندایزشده با ضخامت 0.1 میلی‌متر در الکترولیت‌های حاویNH_4F (الف) در مدت ۶۰ دقیقه، (ب) ۱۲۰ دقیقه، (پ) ۱۸۰ دقیقه و (ث) ۳۶۰ دقیقه (تمامی نمونه‌ها تحت دما ۴۵۰ درجه‌سانتی گراد به مدت ۲ ساعت آنیل شدند)



شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ FESEM نمونه‌های تیتانیم آندایزشده با ضخامت ۰,۱ میلی‌متر در الکترولیت حاوی HF و H_3PO_4 با کاتد فولاد زنگ نزن (الف) در مدت ۱۲۰ دقیقه، (ب) در مدت ۲۴۰ دقیقه، (پ) در مدت ۳۰۰ دقیقه

تاثیر جنس کاتد مصرفی

از دیگر عوامل موثر بر مورفولوژی نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم انتخاب کاتد مناسب جهت انجام واکنش آندایز است. همانطور که پیش‌تر ذکر شد فرآیند آندایز در یک سل الکتروشیمیایی که از محلول الکترولیت، منبع اعمال پتانسیل و ۲ قطعه فلزی آند قطب منفی و کاتد قطب مثبت انجام می‌شود. طی این فرآیند آند، قطعه‌ای است که فرآیند پوشش‌دهی بر سطح آن انجام خواهد شد. لذا در تمام آزمایشات صورت گرفته تیتانیوم گرید ۲ درجایگاه آند به کار گرفته شد. مکانیزم آندایز به روش الکتروشیمیایی است لذا باید فلز مناسب دیگری به عنوان کاتد در نظر گرفته شود، تا الکترون‌ها در مدار خارجی پیل ولتایی، از قطب منفی به طرف قطب مثبت حرکت کرده و جریان الکتریکی در مدار برقرار شود. کاتد به عنوان محل مصرف الکترون‌ها در نظر گرفته شده و تصاعد هیدروژن طی فرآیند آندایز بر سطح آن رخ داده‌است. با اکسیدشدن سطح تیتانیوم به تدریج لایه‌ی اکسیدی از جنس دی‌اکسیدتیتانیوم روی قطعه تیتانیومی ایجاد می‌گردد. به همین جهت انتخاب کاتد مناسب که قابلیت تشکیل پوشش با مورفولوژی مورد نظر را داشته باشد بسیار مهم می‌باشد [27]. از این‌رو آندایز نمونه‌های تیتانیوم در محلول الکترولیت حاوی HF و H_3PO_4 تحت ولتاژ ۵۰ ولت در زمان‌های گوناگون مشابه با شرایط استفاده شده از کاتد پلاتین جهت تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم صورت گرفت. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل (۹) نشان از لزوم استفاده از کاتد پلاتینی و ناکارآمد بودن کاتد فولادی جهت تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم دارد. علت این امر فعالیت الکتروشیمیایی بالاً پلاتین نسبت به سایر فلزات از جمله فولادضدزنگ جهت تسهیل واکنش‌های شیمیایی طی آندایز است. همچنین پلاتین دارای مقاومت الکتریکی بسیار پایین‌تری نسبت به سایر کاتدها پیشنهادی بوده که این ویژگی منجر به کاهش تلفات انرژی و افت جریان گردیده‌است. در مقابل، فولاد زنگ‌نزن فاقد چنین خواص مطلوبی بوده و از کارایی کمتری در این زمینه برخوردار است.

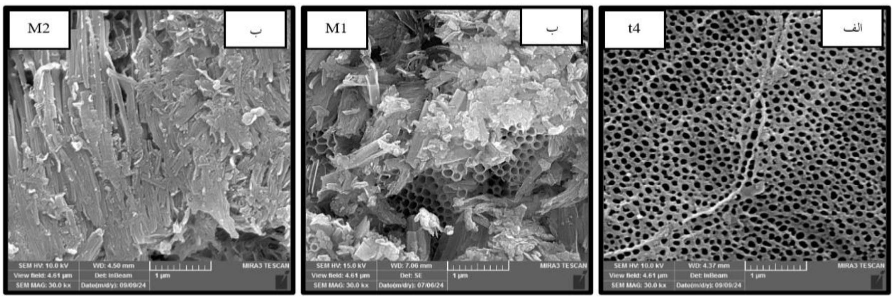
تاثیر ضخامت فویل تیتانیوم

در فرآیند آندایز الکتروشیمیایی، پارامترهای متعددی از جمله غلظت الکترولیت، ولتاژ اعمال‌شده، زمان آندایز و همچنین ضخامت فویل تیتانیوم (Ti) نقش تعیین‌کننده‌ای در شکل‌گیری و ویژگی‌های نهایی لایه اکسیدی دارند. در این میان، اگرچه معمولا تمرکز بر متغیرهای الکتروشیمیایی است، اما ضخامت فیزیکی فویل نیز به عنوان یک عامل کلیدی در تعیین کیفیت و یکنواختی ساختار نهایی لایه اکسید باید مورد توجه قرار گیرد. یافته‌های حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM) در شکل (۱۰) نشان می‌دهند که استفاده از فویل‌های نازک‌تر تیتانیوم منجر به توزیع یکنواخت‌تر جریان الکتریکی در سطح نمونه می‌شود. این امر به دلیل کاهش مقاومت الکتریکی در مسیر عبور جریان و بهبود همگرایی خطوط جریان در سرتاسر سطح فویل است. کاهش مقاومت داخلی فویل، امکان ایجاد میدان الکتریکی یکنواخت‌تری را در مرز مشترک فلز و الکترولیت فراهم می‌آورد و این موضوع خود عامل مهمی در بهبود نظم ساختاری و افزایش همگنی لایه اکسید تشکیل‌شده است. به‌طور خاص، فویل‌های با ضخامت کمتر موجب تسهیل در نفوذ یون‌ها و تسریع فرآیند انتقال بار الکتریکی در طول فرآیند آندایز می‌گردند. این

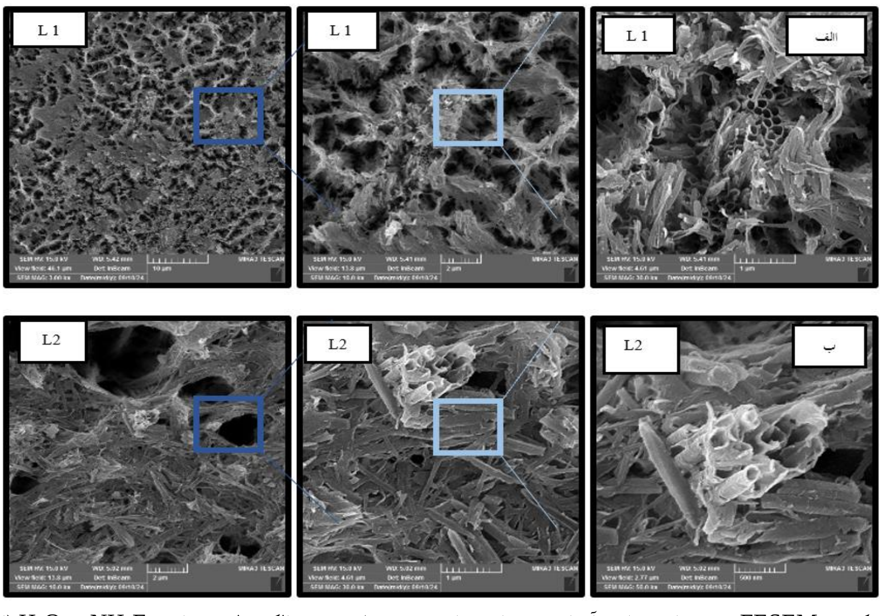
شرایط باعث می‌شود تا رشد نانوساختارهای اکسیدی، به‌ویژه نانولوله‌های TiO_2، به‌صورت منظم‌تر و با توزیع فضایی یکنواخت‌تری در سطح فویل انجام گیرد. همچنین مشاهده شده است که در این شرایط، لایه اکسید تشکیل‌شده از نظر ضخامت، تخلخل و هندسه نانوساختارها، ویژگی‌های مطلوب‌تری از خود نشان می‌دهد .بر این اساس، می‌توان نتیجه‌گیری نمود که انتخاب فویل با ضخامت مناسب، به‌ویژه در محدوده‌های کمتر، می‌تواند نقش مؤثری در بهینه‌سازی رشد نانولوله‌های اکسید تیتانیوم ایفا کرده و در بهبود خواص نهایی پوشش، از جمله یکنواختی، چسبندگی و عملکرد فوتوکاتالیستی، اثرگذار باشد. بنابراین، در طراحی فرآیند آندایز برای کاربردهای دقیق، استفاده از فویل‌های نازک‌تر به‌عنوان یک راهکار مؤثر پیشنهاد می‌شود.

تأثیر افزودن H_2O_2 به الکترولیت

با توجه به اهمیت حضور اکسیژن در الکترولیت جهت انجام فرآیند آندایز مطابق معادلات ذکر شده، یکی از موارد احتمالی دیگر برای بهبود مورفولوژی نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم، جایگزینی H_2O با H_2O_2 است. این امر جهت تامین بیش‌تر منابع اکسیژن الکترولیت می‌باشد. شکل (۱۱) نشان‌دهنده تصاویر میکروسکوپ FESEM نمونه‌های تیتانیم آندایزشده با ضخامت ۰,۱ میلی‌متر در الکترولیت حاوی NH_4F و H_2O_2 می‌باشد. افزودن منابع اکسیژن در الکترولیت پایداری الکتروشیمیایی محلول را تحت تاثیر قرار داده‌است. افزون‌بر آن بر افزایش مقاومت الکتریکی محلول نیز موثر واقع شده‌است. افزایش میزان آب در فرآیند آندایز نمونه های L1 و L2 سبب کاهش ویسکوزیته محلول و فراهم شدن امکان انتقال و حرکت بیش‌تر یون‌ها گردیده است. این امر در کنار افزایش منابع اکسیژن موجود در الکترولیت و افزایش ضخامت فویل سبب کاهش نظم نانولوله‌ها گردیده‌است.



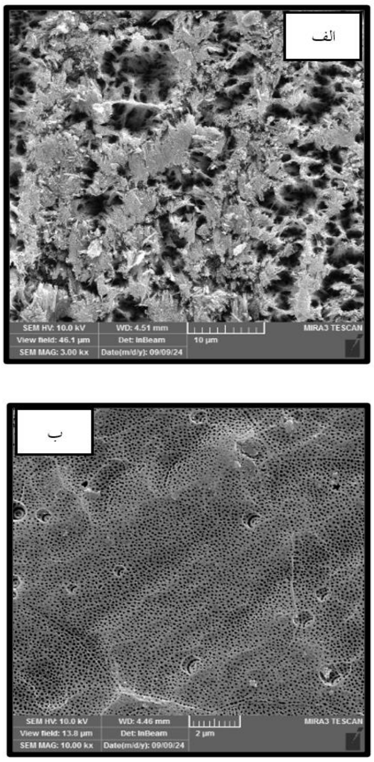
شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپ FESEM نمونه‌های تیتانیم آندایزشده با ضخامت (الف) ۰,۱ میلی‌متر، (ب) ۰,۵ میلی‌متر و(پ) 1 میلی‌متر در الکترولیت حاوی NH_4F در مدت ۲۴۰ دقیقه



شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپ FESEM نمونه‌های تیتانیم آندایزشده با ضخامت ۰,۵ میلی‌متر در الکترولیت حاوی NH_4F و H_2O_2 (الف) در مدت ۱۸۰ دقیقه، (ب) در مدت ۵۱۰ دقیقه

تأثیر آماده‌سازی سطح پیش از شروع آندایزالکتروشیمیایی

همان‌طور که از نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل (۱۲) حاصل شده‌است، یکی از موارد مهم در فرآیند تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم فرآیند آماده‌سازی سطح نمونه فلزی پیش از شروع آندایزالکتروشیمیایی است. لذا می‌توان مشاهده نمود مطابق شکل (۱۲) با آماده‌سازی سطح نمونه‌های تیتانیوم با کاغذ سیلیکون کاربید تا درجه ۲۰۰۰، احتمال تخریب نانولوله‌ها با گذشت زمان کاهش یافته‌است. این امر به علت کاهش ناهمواری سطح و صاف شدن سطح فلز از پستی و بلندی‌ها رخ داده‌است. زیرا با هموار شدن سطح امکان رشد نانولوله‌ها در در جهات متفاوت کاهش‌یافته و برخورد آن‌ها به‌یکدیگر نیز کاهش می‌یابد. با این حال، حتی در شرایطی که سطح آماده‌سازی شده‌است نیز، تخریب نانولوله‌ها در اثر آندایز در زمان‌های بسیار طولانی اتفاق افتاده‌است که نشان از اهمیت زمان در این فرآیند دارد.



شکل ۱۲ تصاویر میکروسکوپ FESEM نمونه‌های تیتانیم آندایزشده با ضخامت ۰٫۱ میلی‌متر در الکترولیت حاوی NH_4F در مدت ۱۸۰ دقیقه (الف) عدم امادهسازی اولیه سطح، (ب) امادهسازی اولیه سطح پیش از آندایز

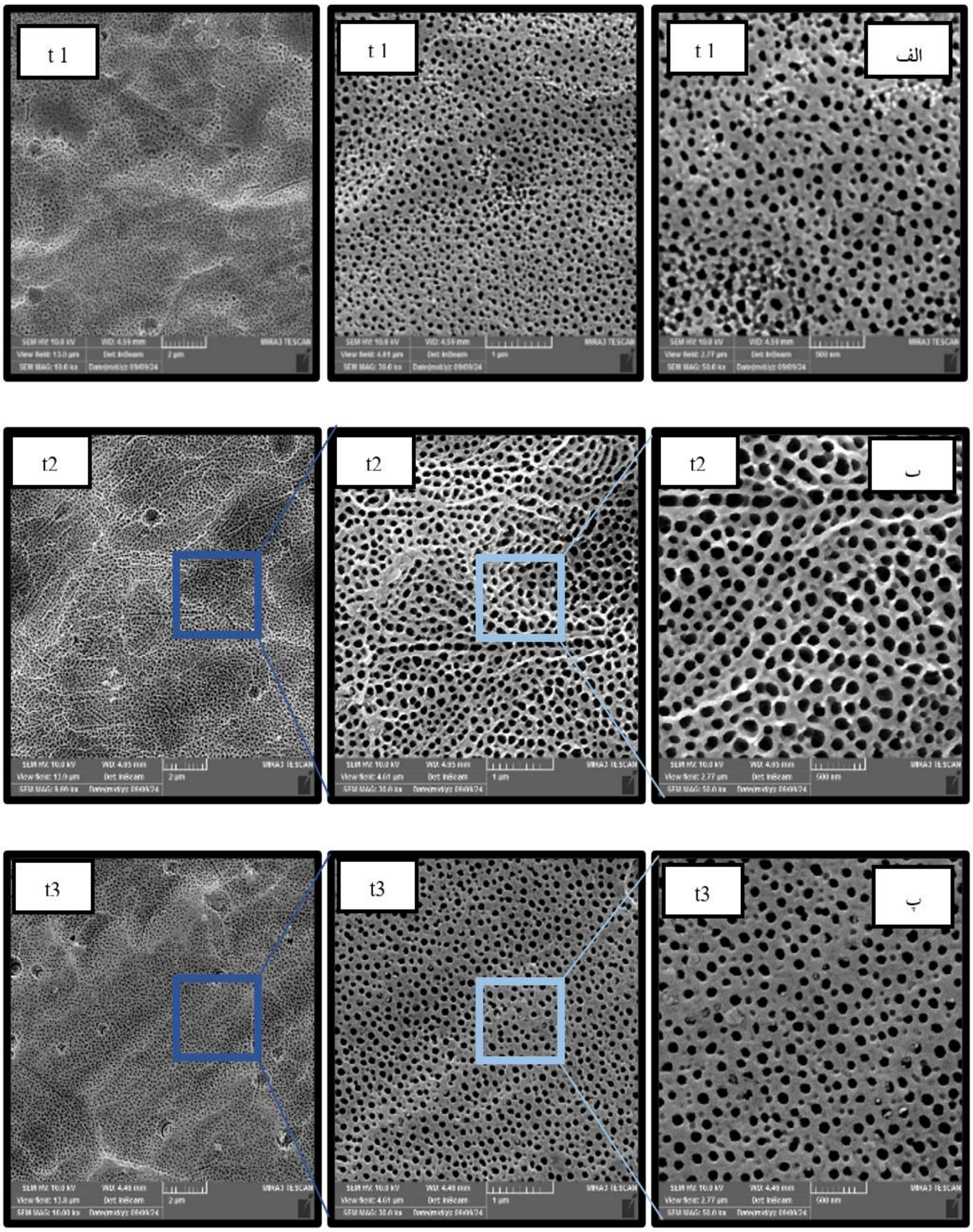
تاثیر زمان فرآیند آندایزالکتروشیمیایی

اکنون با یافتن شرایط بهینه شده می‌توان به مورفولوژی با شرایط بهینه و ساختاری منظم دست‌یافت. با توجه به پارامترهای مورد برسی، یکی از پارامترهای موثر بر ویژگی نانولوله‌ها زمان آندایز است. شناسایی زمان بهینه آندایز برای مجموعه‌ای از شرایط معین (الکترولیت، پتانسیل، غلظت فلوراید و...) برای دستیابی به ساختاری منظم ضروری می‌باشد. همانطور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل (۱۳) و (۱۴) مشهود است با گذشت مدت کوتاهی از فرآیند آندایز ضخامتی در حدود چند میکرومتر از لایه اکسید به دست آمده‌است. با افزایش زمان آندایزکردن از ۶۰ دقیقه تا ۶ ساعت، نانولوله‌ها فرصت کافی برای رشد پیدا نموده و تا زمان بهینه درجه خود نظم آن‌ها افزایش یافته‌است.

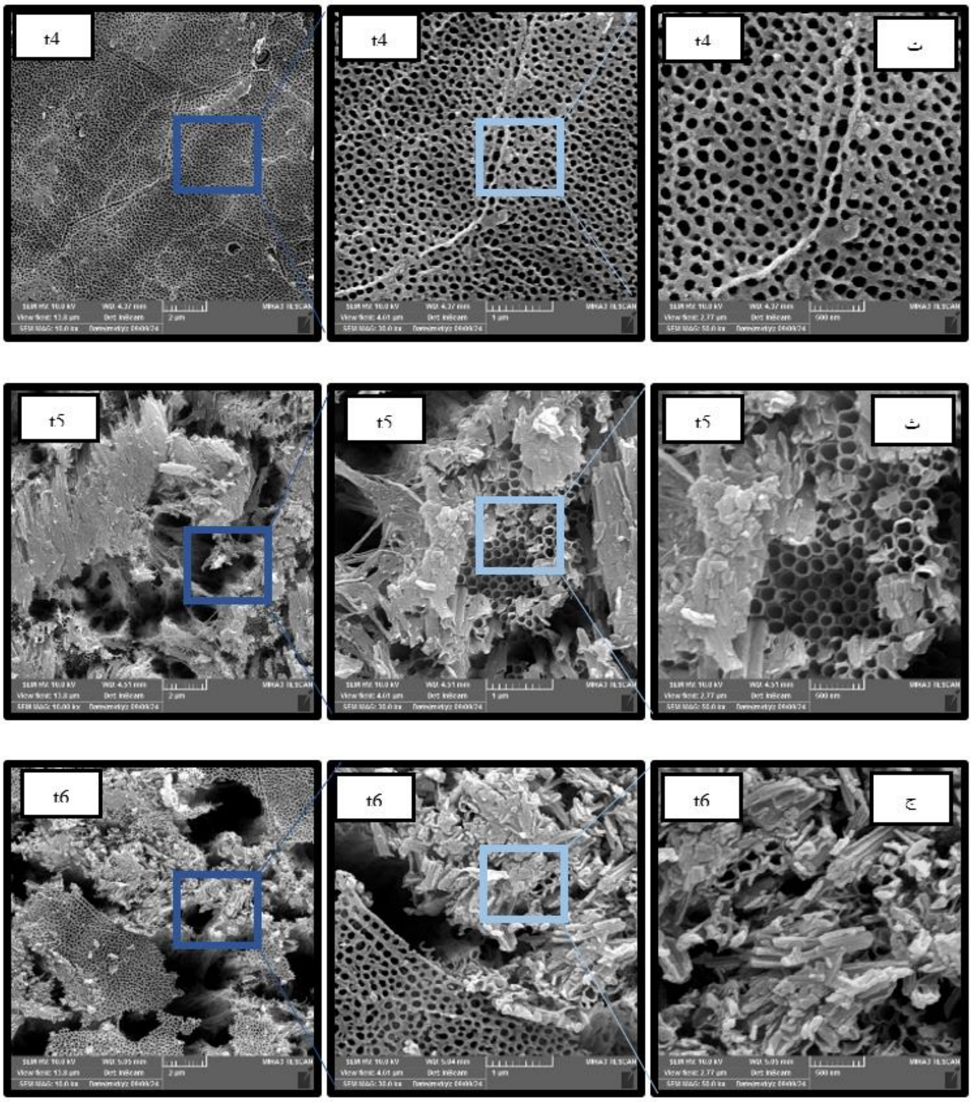
همانطور که ضخامت لایه اکسید با افزایش زمان آندایز افزایش یافته، طول لوله‌ها نیز تا زمانی که تعادل بین تشکیل و انحلال اکسید تیتانیوم ایجاد شود افزایش می‌یابد. پس از این مرحله، طول نانولوله‌ها مستقل از زمان آندایز می‌شود. به طور کلی در مدت زمان فرآیند آندایز کوتاه‌تر ، نانولوله‌های منظم‌تری تشکیل شد. بلعکس، افزایش زمان آندایز به علت انحلال بیش از حد لایه دی‌اکسیدتیتانیوم نسبت به نرخ تشکیل آن منجر به تشکیل نانولوله‌های نامنظم و ایجاد ساختاری درهم‌آمیخته گردید. در مقابل باید توجه داشت، روند رشد نانولوله‌ها در الکترولیت‌های آلی بسیار کندتر الکترولیت های آبی است و پدیده انحلال به اندازه آب سرعت ندارد، این عامل می‌تواند سبب نظم بیشتر ساختار در الکترولیت‌های آلی نسبت به آبی باشد. نمودار (۲) تأثیر زمان آندایز بر مورفولوژی لایه اکسید TiO_2 نشان داده‌است. با افزایش زمان فرآیند آندایز، افزایش قطره نانولوله‌ها اتفاق افتاده‌است. این افزایش قطر ناشی از بالارفتن نرخ انحلال لایه اکسید فلزی و بیش‌تر شدن نرخ خوردگی لایه اکسید نامتخلخل تشکیل شده در مرحله اولیه فرآیند به علت حضور یون‌های فلوراید است. لذا مورفولوژی سطح از حالت حفره‌ای خارج شده و با گذشت زمان به شکل لوله‌ای در آمده‌است. با بیش‌تر شدن زمان فرآیند از محدوده بهینه آن و غلبه انحلال لایه اکسید بر تشکیل آن رشد نامنظم و در نهایت تخریب نانولوله‌ها

رخ داده‌است.

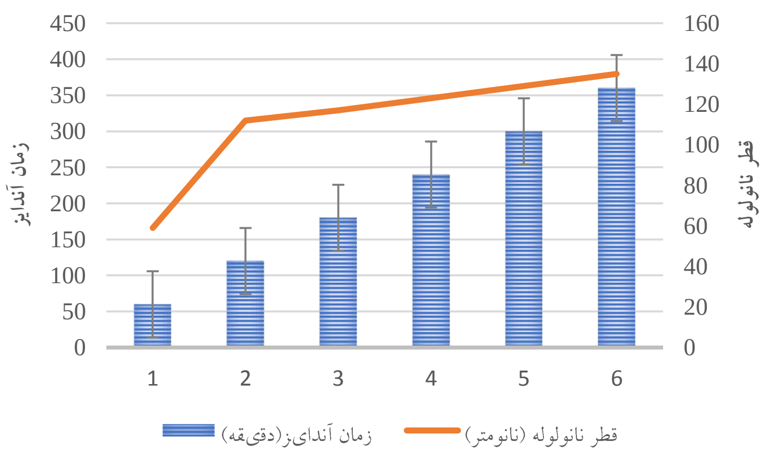
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل (۱۵) به خوبی نشان‌دهنده اثر فرایند آندایز برسطح فویل تیتانیوم که به مدت ۲۴۰ دقیقه تحت آندایز با ولتاژ۶۰ ولت الکترولیت حاوی ۲ درصد وزنی آب، ۹۷,۶۳ درصد وزنی اتیلن گلیکول و ۰,۳۷ درصد وزنی آمونیوم فلوراید بوده است، می‌باشد. این فرآیند مطابق تصویر (ب) سبب تشکیل لایه اکسیدی بر سطح قطعه گردیده است. می‌توان با تغییر زمان آندایز و سایر پارامترهای اثرگذار این لایه اکسیدی را در ضخامت‌های مختلف بر سطح قطعه ایجاد نمود.



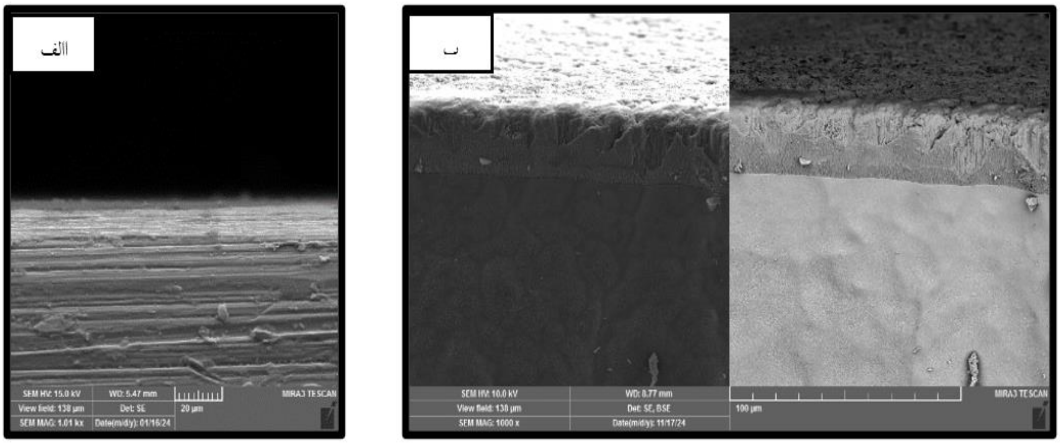
شکل ۱۳ تصاویر میکروسکوپ FESEM نمونه‌های تیتانیم آندایزشده با ضخامت ۰,۱ میلی‌متر در زمان‌های (الف)t1 در ۶۰ دقیقه، (ب) t2 در ۱۲۰ دقیقه، (پ) t3 در ۱۸۰ دقیقه



شکل ۱۴ تصاویر میکروسکوپ FESEM نمونه‌های تیتانیم آندایزشده با ضخامت ۰٫۱ میلی‌متر در زمان‌های (ت) t4 در 240 دقیقه، (ث) t5 در 300 دقیقه و (ج) t6 در 360 دقیقه



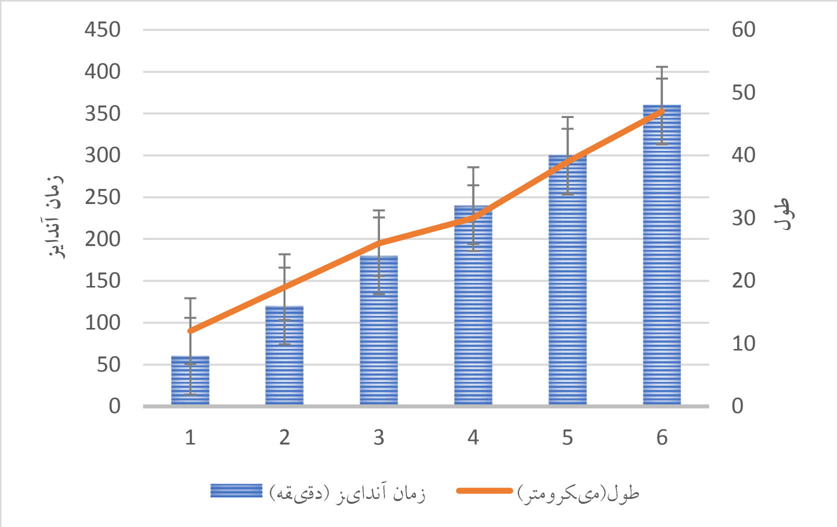
نمودار ۲ تغییر در قطر نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم با زمان فرآیند آندایز، در پارامترهای آندایز محلول الکترولیت حاوی ۲ درصد وزنی آب، ۹۷٫۶۳ درصد وزنی اتیلن گلیکول و ۰٫۳۷ گرم آمونیوم فلوراید در زمان‌های (الف) 1 در60 دقیقه، (ب) ۲ در ۱۲۰ دقیقه، (پ) ۳ در ۱۸۰ دقیقه، (ت) ۴ در ۲۴۰ دقیقه، (ث) ۵ در ۳۰۰ دقیقه و (ج) ۶ در ۳۶۰ دقیقه



شکل ۱۵ تصاویر میکروسکوپ FESEM از سطح جانبی نمونه‌های تیتانیم (الف) پیش از آندایزالکتروشیمیایی ، (ب) پس از آندایزالکتروشیمیایی در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه

در مطالعه‌ای که توسط لوکا و همکارانش در سال ۲۰۲۰ منتشر شد، تیتانیوم خالص تحت آندایزالکتروشیمیایی با ولتاژ60 ولت و به مدت ۶ ساعت در الکترولیتی حاوی یون‌های فلورید قرار گرفت. نتایج نشان داد در حضور یون فلوراید، می‌توان نانولوله‌هایی با قطر تقریبی ۱۲ نانومتر و طول نزدیک به ۹۴ میکرومتر با ساختاری منظم و یکپارچه تشکیل داد [29]. اثر زمان آندایز بر مورفولوژی لایه TiO_2 توسط پارک و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت. لذا نشان داده شد با افزایش زمان آندایز فویل تیتانیوم در محلول اتیلن گلیکول حاوی ۰٫۳ درصد وزنی NH_4F می‌توان طول نانولوله‌های حاصل از آندایز در ولتاژ ۶۰ ولت و زمان‌های ۲۰، ۳۰ و ۴۰ دقیقه، از ۱۸ تا ۳۰٫۸ نانومتر افزایش داد [26]. علاوه بر آن توسط انجیر و همکاران اثر ولتاژ آندایز بر قطر نانولوله را برسی شد، مشاهده گردید که افزایش ولتاژ سل منجر به افزایش قطر نانولوله‌های تولید شده می‌شود. فرایند آندایز تحت ولتاژهای ۱۰،۲۰، ۳۰، ۵۰ و ۷۰ ولت، در الکترولیت آلی حاوی آمونیوم فلوراید انجام گرفت و نشان داد که با افزایش ولتاژ اعمالی قطر و طول نانولوله ها به ترتیب تا ۱۷۶ نانومتر و ۲۸ میکرومتر افزایش یافته است [23].

در مقایسه این نتایج با دستاوردهای پژوهش حاضر می‌توان گفت، فرایند رشد نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم ناشی از رقابت بین اکسیداسیون به کمک میدان الکتریکی اعمالی و انحلال شیمیایی لایه اکسیدی شکل گرفته می‌باشد. وجود یون‌های فلوراید سبب تشکیل مکان‌های هسته‌زایی با برای شروع منافذ می‌شود. با این حال در محیط های آبی کنترل و شروع انحلال شیمیایی دشوار است امکان رشد نانولوله‌ها سلب می‌شود، در حالی که انحلال شیمیایی در الکترولیت های آلی حاوی فلوراید همانگونه که نتایج نمودار (۳) نشان می‌دهد قابلت تشکیل نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم با طول چندین میکرومتر را دارد. تعادل بین رشد و انحلال اکسید از عوامل موثر بر مورفولوژی نانولوله‌ها است. با اصلاح پارامترهای فرایند آندایز می‌توان این نرخ را تغییر داد. نشان داده شده‌است که می‌توان ساختار لوله‌ای TiO_2 را با استفاده از الکترولیت‌های حاوی فلوراید تشکیل داد. مطابق نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی لوله‌های تشکیل‌شده در الکترولیت آلی بسیار همگن‌تر از الکترولیت آبی است. در الکترولیت‌های عاری از NH_4F، به سبب عدم حضور یون فلوراید انحلال لایه اکسید اولیه به خوبی انجام نمی‌گردد، لذا تشکیل منافذ بر سطح اکسید رخ نداده‌است. در الکترولیت‌های حاوی فلوراید، یون‌های فلوراید به علت انحلال شیمیایی لایه اکسید، منجر به تشکیل منافذ طی فرایند تشکیل نانولوله‌های TiO_2و افزایش طول آن‌ها گردیده‌است. همچنین با بهینه‌سازی پارامترهای آندایز در کنار یکدیگر و توجه به اثر متقابل آن‌ها در این پژوهش به نانولوله‌هایی با طول و قطر بیش‌تر نسبت به مطالعات پیشین دست یافته‌ایم.



نمودار ۳ تغییر در طول نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم با زمان فرآیند آندایز، در پارامترهای آندایز محلول الکترولیت حاوی 2 درصد وزنی آب، ۹۷,۶۳ درصد وزنی اتیلن گلیکول و 0.37 گرم آمونیوم فلوراید در زمان‌های (الف) 1 در ۶۰ دقیقه، (ب) ۲ در ۱۲۰ دقیقه، (پ) ۳ در ۱۸۰ دقیقه، (ت) ۴ در ۲۴۰ دقیقه، (ث) ۵ در ۳۰۰ دقیقه و (ج) ۶ در ۳۶۰ دقیقه

نتیجه گیری

تحولات دهه‌های گذشته اهمیت دی‌اکسیدتیتانیوم را برجسته کرده‌است. سنتز نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم از میان انواع مختلف نانوساختارهای آن، با توجه به کاربرد آن‌ها در زمینه‌های انرژی و محیط و پزشکی بسیار مهم واقع شده‌است. مواد مبتنی بر نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم به طور گسترده در کاربردهای فوتوکاتالیستی و سلول خورشیدی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانولوله‌های تشکیل شده طی فرآیند آندیز و با تغییر شرایط سنتز می‌توانند با انواع مورفولوژی مورد انتظار ایجاد شود. همانطور که اشاره شد، فرآیند آندایز الکتروشیمیایی از روش‌های مقرون به صرفه و پرطرفدار در سنتز دی‌اکسیدتیتانیوم با مورفولوژی دلخواه می‌باشد. طی این فرآیند می‌توان با تغییر هر یک از پارامترهای موثر، اثر قابل توجه ای بر ساختار نهایی ایجاد نمود. شرایط فرآیند آندایز از جمله نوع الکترولیت مصرفی، دما الکترولیت، نحوه آماده‌سازی نمونه، ضخامت فلز تیتانیم به‌کار برده شده، کاتد مورد استفاده در آندایزالکتروشیمیایی، انجام عملیات حرارتی بر روی نمونه‌ها و نهایتا زمان فرآیند بر مورفولوژی پوشش حاصل تاثیرگذار می‌باشند. در این بررسی روش‌ها و تکنیک‌های مختلف آندایز را جهت دستیابی به نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم با ساختاری بهبود یافته مورد بحث قرار گرفت. نتایج حاصل از تصاویر FESEM نشان‌دهنده تاثیر بخصوص هر یک از پارآمترهای آندایز بر مورفولوژی نهایی نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم است. نتایج نشان می‌دهد شکل‌گیری نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم نیازمند حضور یون فلوراید در محلول الکترولیت به علت قابلیت تشکیل حفرات و منافذ بر سطح اکسید است. معادله (۱۳) نشان‌دهنده اهمیت حضور یون‌های فلوراید جهت شکل‌گیری نانولوله‌ها است.

$$TiO_2 + 6F^- + 4H^+ \rightarrow [TiF_6]^{2-} + 2H_2O \quad (۱۳)$$

نتایج آنالیز EDS نشان داد نسبت درصد وزنی Ti به O به سبب عدم تخلخل لایه اکسیدی در الکترولیت حاوی H_2SO_4 نسبت به نمونه‌های آندایز شده در الکترولیت دارای NH_4F بیش‌تر است. این مقدار از ۱,۷۱ در نمونه E2 به ۱,۲۴ درصدوزنی در نمونه E4 کاهش یافته است. همچنین افزایش دما فرایند آندایز به دلیل افزایش انحلال لایه اکسیدی سبب تخریب نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم شد. لذا در دما 50 درجه سانتی‌گراد و زمان ۲۷۰ دقیقه، انحلال شدید لایه اکسید دی‌اکسیدتیتانیوم رخ داده‌است. با افزایش زمان آندایز طول و قطر نانولوله‌ها بیش‌تر شده اما نظم ساختار کاهش یافت. به‌طوری که مشاهده شد افزایش زمان فرایند آندایزسطح فویل تیتانیوم با ولتاژ ۶۰ ولت الکترولیت حاوی ۲ درصد وزنی آب، ۹۷,۶۳ درصد وزنی اتیلن گلیکول و ۰,۳۷

درصد وزنی آمونیوم فلورآید از ۶۰ به ۳۶۰ دقیقه سبب افزایش طول نانولوله‌های دی‌اکسید تیتانیوم از ۱۲ به ۴۷ میکرومتر گردیده‌است. همچنین با افزایش زمان آندایز، قطر نانولوله‌ها از ۵۰ به ۱۲۰ نانومتر افزایش یافت. مشاهده شد آماده‌سازی سطح از عوامل موثر بر نظم نانولوله‌ها می‌باشد. برخلاف تصور افزودن منابع اکسیژن به الکترولیت در بهبود مورفولوژی لایه اکسید اثر بخش واقع نشد. با آماده‌سازی سطح نمونه‌های تیتانیوم با کاغذ سیلیکون کاربید تا درجه 2000، احتمال تخریب نانولوله‌ها با گذشت زمان یافته‌است. علاوه بر این موارد، ویژگی‌های سایر اجزا سل مانند جنس کاتد مصرفی و ضخامت آند از مهم‌ترین پارامترها جهت تشکیل دی‌اکسیدتیتانیوم با مورفولوژی لوله‌ای است. در نهایت مطابق نتایج حاصل از این پژوهش می‌توان گفت فرآیند آندایز نویدبخش پوشش‌دهی دی‌اکسیدتیتانیوم با ضخامت و مورفولوژی گوناگون بر سطح تیتانیوم خالص می‌باشد. با این حال، هنوز چالش هایی از جمله دستیابی به ساختاری با مورفولوژی همگن‌تر، طول و قطر بیش‌تر نانولوله‌ها، بهبود اتصال این پوشش سرامیکی به فلز زیرلایه جهت دستیابی به بیش‌ترین بهره‌وری از خواص آن‌ها در کاربردهای گوناگون وجود دارد. لذا آینده نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم بسیارامیدوارکننده به نظر می‌رسد و تحقیقات و نوآوری‌های بیش‌تر در این زمینه نیز امیدوار کننده‌است.

تقدیر و تشکر

.

مراجع

[1] D. Regonini, C. R. Bowen, A. Jaroenworaluck, and R. Stevens, “A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO_2 nanotubes,” *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 74, pp. 377–406, 2013. https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.10.001

[2] C. M. Taylor, D. Mattia, and J. Wenk, “Photocatalytic immobilised TiO_2 nanostructures via fluoride-free anodisation,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, p. 103798, 2020. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103798

[3] M. Sarraf, E. R. Ghomi, and S. Alipour, “A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications,” *Bio-Design and Manufacturing*, vol. 5, no. 2, pp. 371–395, 2022. https://doi.org/10.1007/s42242-021-00170-3

[4] M. Mansoorianfar, R. Rahighi, and A. Hojjati-Najafabadi, “Amorphous/crystalline phase control of nanotubular TiO_2 membranes via pressure-engineered anodizing,” *Materials & Design*, vol. 198, p. 109314, 2021. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109314

[5] J. Wang and Z. Lin, “Anodic formation of ordered TiO_2 nanotube arrays: Effects of electrolyte temperature and anodization potential,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 10, pp. 4026–4030, 2009. https://doi.org/10.1021/jp811201x

[6] A. F. Cipriano, C. Miller, and H. Liu, “Anodic growth and biomedical applications of TiO_2 nanotubes,” *Journal of Biomedical Nanotechnology*, vol. 10, pp. 2977–3003, 2014. https://doi.org/10.1166/jbn.2014.1927

[7] X. Zhou, N. T. Nguyen, S. Özkan, and P. Schmuki, “Anodic TiO_2 nanotube layers: Why does self-organized growth occur—A mini review,” *Electrochemistry Communications*, vol. 46, pp. 157–162, 2014. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.06.021

[8] C. Adán, J. Marugán, and E. Sánchez, “Understanding the effect of morphology on the photocatalytic activity of TiO_2 nanotube array electrodes,” *Electrochimica Acta*, vol. 191, pp. 521–529, 2016.

https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.088

[9] D. Khudhair, A. Bhatti, and Y. Li, "Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO_2 nanotubes for living cell interfacing and investigations," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 59, pp. 1125–1142, 2016. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.042

[10] J. A. Chacón and A. Cerdán-Pasarán, "Anodized TiO_2 nanotubes sensitized with selenium doped CdS nanoparticles for solar water splitting," *Energies*, vol. 17, no. 7, p. 1592, 2024. https://doi.org/10.3390/en17071592

[11] S. Simbolon and Mahesa, "Fabrication of TiO_2 nanotubes on a Ti6Al4V substrate by anodisation under high voltage," *Ceramics-Silikáty*, vol. 68, no. 1, pp. 88–95, 2024. https://doi.org/10.13168/cs.2024.0008

[12] P. Nakpan and A. Aeimbhu, "Fabrication of titanium dioxide nanotubes by difference the anodization voltage and time," *Materials Today: Proceedings*, vol. 47, pp. 3436–3440, 2021. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.290

[13] A. L. Escada and R. Z. Nakazato, "Influence of anodization parameters in the TiO_2 nanotubes formation on Ti-7.5Mo alloy surface for biomedical application," *Materials Research*, vol. 20, no. 5, pp. 1282–1290, 2017. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0520

[14] Z. Lockman and S. Sreekantan, "Influence of anodisation voltage on the dimension of titania nanotubes," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 503, no. 2, pp. 359–364, 2010. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.093

[15] S. Sreekantana and Z. Lockman, "Influence of electrolyte pH on TiO_2 nanotube formation by Ti anodization," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, no. 1–2, pp. 478–483, 2009. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.152

[16] T. Guo, S. Ivanovski, and K. Gulati, "Optimizing titanium implant nano-engineering via anodization," *Materials & Design*, vol. 223, p. 111110, 2022. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111110

[17] V. Sivaprakash and R. Narayanan, "Synthesis of TiO_2 nanotubes via electrochemical anodization with different water content," *Materials Today: Proceedings*, vol. 37, pp. 142–146, 2020. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.657

[18] M. Erol, T. Dikici, M. Toparli, and E. Celik, "The effect of anodization parameters on the formation of nanoporous TiO_2 layers and their photocatalytic activities," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 604, pp. 66–72, 2014. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.105

[19] D. R. Barjaktarević and I. Lj. Cvijović-Alagić, "Anodization of Ti-based materials for biomedical applications: A review," *Metallurgical and Materials Engineering*, vol. 22, no. 3, pp. 129–144, 2016. https://doi.org/10.5937/metalmateng1603129B

[20] I. S. Park and T. G. Woo, "Surface characteristics of titanium anodized in the four different types of electrolyte," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 2, pp. 863–870, 2007. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.067

[21] S. Minagar, C. C. Berndt, and J. Wang, "A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces," *Acta Biomaterialia*, vol. 8, no. 8, pp. 2875–2888, 2012. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.005

[22] V. Galstyan, A. Vomiero, and E. Comini, "TiO_2 nanotubular and nanoporous arrays by electrochemical anodization on different substrates," *RSC Advances*, vol. 1, no. 6, pp. 1038–1044, 2011. https://doi.org/10.1039/C1RA00077B

[23] S. Berger, J. Kunze, and P. Schmuki, “Influence of water content on the growth of anodic TiO_2 nanotubes in fluoride-containing ethylene glycol electrolytes,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, no. 1, p. C18, 2010. https://doi.org/10.1149/1.3251338

[24] K. Indira, U. K. Mudali, T. Nishimura, and N. Rajendran, “Review on TiO_2 nanotubes: Influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications,” *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, vol. 1, no. 4, p. 28, 2015. https://doi.org/10.1007/s40735-015-0024-x

[25] B. Li, X. Han, and L. Qin, “Relationship between the growth rate of nanotubes and the current−time curve of the anodizing process,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 128, no. 28, p. 18138, 2024. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c03809

[26] T. Tian and X.-f. Xiao, “Study on titania nanotube arrays prepared by titanium anodization in $NH_4 F/H_2 SO_4$ solution,” *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 14, pp. 5641–5646, 2007. https://doi.org/10.1007/s10853-006-1104-6

[27] Y. Liu and Y. Wang, “Impact of TiO_2 nanoparticles and nanowires on corrosion protection performance of chemically bonded phosphate ceramic coatings,” *Ceramics International*, vol. 48, no. 4, pp. 5091–5099, 2022. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.047

[28] C.-T. Yip and M. Guo, “Open-ended TiO_2 nanotubes formed by two-step anodization and their application in dye-sensitized solar cells,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 2, pp. 448–450, 2012. https://doi.org/10.1039/c2nr11317a

[29] L. Suhadolnik and Ž. Marinko, “Influence of anodization-electrolyte aging on the photocatalytic activity of TiO_2 nanotube arrays,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, no. 7, pp. 4073–4080, 2020. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09522